

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

HORNICKO – GEOLOGICKÁ FAKULTA

Institut environmentálního inženýrství

**VYHODNOCENÍ VLIVU MATRICE PŘI STANOVENÍ
CHEMISMU MATERIÁLŮ POMOCÍ VYKONNÉ WD XRF
SPEKTROMETRIE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Bc. Alexandra Gajcová

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jan Thomas, Ph.D.

Ostrava 2017

VŠB - TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA

FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Institute of environmental engineering

**EVALUATION OF THE MATRIX INFLUENCE
DURING THE DETERMINATION OF CHEMISTRY OF
MATERIALS WITHIN THE USE OF POWERFUL WD XRF
SPECTROMETRY
DIPLOMA THESIS**

Author:

Bc. Alexandra Gajcová

Supervisor:

Ing. Jan Thomas, Ph.D.

Ostrava 2017

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Alexandra Gajcová**

Studijní program: N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor: 2102T006 Technologie a hospodaření s vodou

Téma: Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů pomocí
výkonné WD XRF spektrometrie
Evaluation of the matrix influence during the determination of chemistry
of materials within the use of powerful WD XRF spectrometry

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Základy XRF analýzy anorganických materiálů
3. Specifikace přípravy vzorků pro WD XRF analýzu
4. Shrnutí vlivů matrice a korekčních modelů XRF spektrometrie
5. Vyhodnocení kvality analytických prací na vzorcích hornin, odpadů a zemin
6. Stanovení odchylek měření
7. Shrnutí získaných dat
8. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:


Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Thomas, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017


doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
vedoucí institutu




prof. Ing. Jaroslav Dvořáček, CSc.
pověřený vedením fakulty

Prohlášení autora diplomové práce

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu. Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne

Bc. Alexandra Gajcová

.....

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala panu Ing. Janu Thomasovi, Ph.D. za trpělivost, rady a strávený čas při psaní mé diplomové práce.

Diplomová práce prezentuje znalosti nabyté v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin - Projekt udržitelnosti. Identifikační kód: LO1406. Projekt je podporován Národním programem udržitelnosti financovaném ze státního rozpočtu ČR.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá vlivem různých matic na stabilitu, správnost, přesnost a opakovatelnost stanovení prvků pomocí měření WD XRF spektrometrie.

V teoretické části se seznámíme s termínem XRF spektrometrie, dále bude diskutována příprava vzorků pro XRF analýzu a měřené materiály.

Praktická část popisuje práci se vzorky, jejich měření na přístroji S8 TIGER a vyhodnocení prvků pomocí regulačních diagramů, korekčních koeficientů a validačního protokolu.

Výstupem této diplomové práce je zhodnocení správnosti měření a vlivů na něj a posouzení měření z hlediska diagramů a validačních protokolů.

Klíčová slova: XRF, spektrometrie, S8 TIGER, korekční koeficient, validace, validační protokoly

Summary

This thesis describes the influence of different matrices on the stability, accuracy, precision and repeatability of the determination of elements measuring by the WD XRF spectrometry.

In the theoretical section, we introduce the term XRF spectrometry and we will discuss sample preparation for XRF analysis, and the measured materials.

Practical part describes work with samples, their measurements on S8 TIGER and the evaluation of elements by using control diagrams, correction coefficients and the validation protocol.

The output of this thesis is an evaluation of the accuracy of the measurements and their effects and to evaluate the measurements in terms of diagrams and validation protocols

Key words: XRF, spektrometrie, S8 TIGER, correction coefficient, validation, validation protocols

OBSAH

1	Úvod a cíl práce.....	1
2	Teoretická část	2
2.1	Základy XRF analýzy anorganických materiálů	2
3	Způsob úpravy vzorků pro wd xrf analýzu.....	4
3.1	Drcení a mletí	4
3.1.1	Drcení.....	4
3.1.2	Mletí.....	5
3.2	Stupeň drcení a mletí	7
4	Měřené materiály	8
4.1	Popílek.....	8
4.2	Hornina	9
4.2.1	Granit	10
4.3	Sediment	10
4.4	Odpad	10
4.4.1	Struska.....	11
4.4.2	Cementářské odprašky	12
4.5	Cement.....	12
5	Praktická část.....	13
5.1	Stanovení veškerých látek (sušiny)	14
5.2	Ztráta žiháním.....	14
5.3	Lisování pelety	16
5.4	Měření.....	18
5.4.1	Braggův zákon	19
6	Vyhodnocení kvality analytických prací.....	20

6.1	Grafy s oscilací	22
6.2	Grafy s trendem	33
7	Shrnutí vlivů matrice a korekčních modelů XRF spektrometrie.....	41
7.1	Jaký vliv má matrice na výsledky v XRF spektrometrii	41
7.2	Vliv matrice na reakci prvků s XRF	42
7.3	Korekční modely XRF spektrometrie	53
7.4	Závěry validačních protokolů.....	55
8	Závěr	57
	Seznam použité literatury	59
	Seznam použitých zkratk	62
	Seznam obrázků	63
	Seznam tabulek	64
	Seznam příloh.....	66
Příloha 1	66
Příloha 2	75
Příloha 3	83
Příloha 4	92
Příloha 5	100

1 ÚVOD A CÍL PRÁCE

Rentgenové záření je objev v celosvětovém měřítku, které získalo uplatnění jak ve vědeckém výzkumu, tak v lékařství. Jeho počátky se datují na začátku 19. století. Jedná se o metodu nedestruktivní, pro zkoumání struktury jakéhokoliv materiálu, což je výhodou zejména v oblasti kulturního dědictví. Není tedy pochyb o udělení Nobelovy ceny jeho objeviteli [1, 2].

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) patří už řadu let mezi zavedené instrumentální techniky. Tato metoda velmi dlouho vykazovala stabilní počet aplikací a omezený počet inovací, což se projevilo stabilním počtem publikovaných prací. To se ovšem změnilo v posledních deseti letech, kdy přišli na trh nové aplikační možnosti XRF spektrometrie. Hlavní příčinou bylo snížení ceny spektrometrů a výpočetní techniky, tím se stala metoda ekonomicky výhodnější [3].

Další obliby se metoda XRF může těšit v oblasti životního prostředí, analýzy drahých kovů a druhotných surovin, kontrole při výrobě potravin, tuhých i kapalných paliv. Další rozšíření bylo v kriminalistice, armádních aplikacích a archeologii [3].

Díky své citlivosti, nedestruktivnosti, přesnosti a hlavně rychlosti si metoda XRF našla cestu do chemické laboratoře. Lze s ní proměřovat jak vzorky v kapalném stavu tak i pevném, a to v široké škále koncentrací (od ppm do 100 %) [4,5].

Můžeme tedy říci, že tato metoda chytila tzv. druhý dech a stala se opět dynamicky se rozvíjející analytickou metodou s vysokým počtem nových aplikací nejen ve výzkumu, ale i v běžné laboratorní praxi. Po mnoha letech stagnace zažívá metoda rozvoj i v České republice, což dokazuje velký počet nainstalovaných spektrometrů [3].

Cílem práce je posoudit vliv různých matric na stabilitu, správnost, přesnost a opakovatelnost stanovení prvků pomocí měření WD XRF spektrometrie. Dále najít takové parametry, které výrazně zasahují do chemismu procesu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základy XRF analýzy anorganických materiálů

Rentgenová fluorescenční analýza či X - Ray Fluorescence, zkráceně XRF je metoda nedestruktivní, využívající charakteristické rentgenové záření za účelem stanovení složení vzorku [6].

Rentgenfluorescenční spektrometrii můžeme rozdělit na [7,8]:

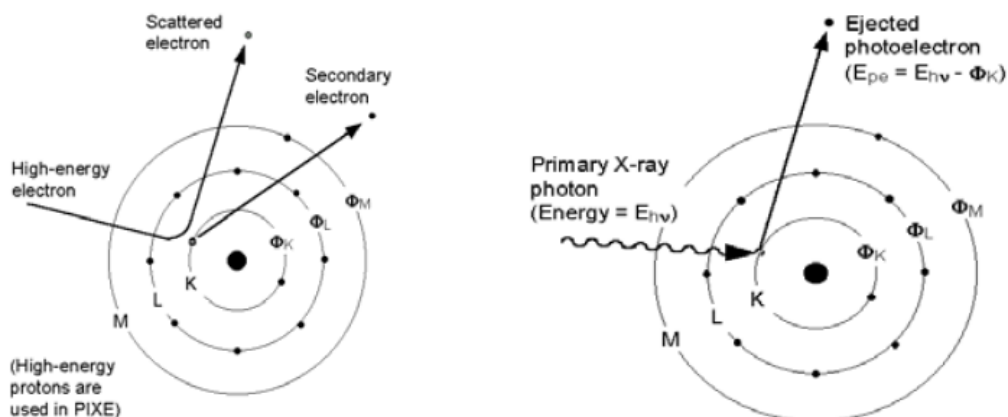
- vlnově disperzní rentgenovou spektrometrii (WDX - Wavelength Dispersive X-ray spectrometry)
- energiově disperzní rentgenovou spektrometrii (EDX - Energy Dispersive X-ray spectrometry)

Metoda se dělí na několik kroků [9]:

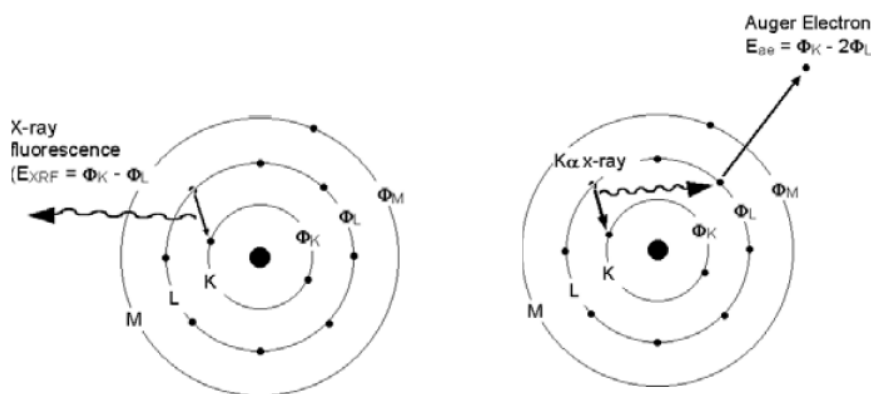
- buzení charakteristického záření
- monochromatizace vybuzeného charakteristického záření
- detekce onoho záření
- vyhodnocení

K buzení neboli excitaci využívá XRF vysokoenergetické primární rentgenové záření, které je schopno po dopadu na vzorek vystřelit vnitřní elektron ze slupky atomu. Nejčastěji ze slupky K (primární excitace atomů), případně L, M (sekundární excitace atomů) [10, 11].

V okamžiku, kdy se vnitřní elektron uvolní, zaplní jeho místo elektron z vyšší slupky ($L \rightarrow K$, $M \rightarrow L \dots$) a uvolní přebytečnou energii ve formě fotonu nebo tzv. Augerova elektronu [10, 11, 12].



Obrázek 1 - Ukázka primární a sekundární excitace [12]



Obrázek 2 - Ukázka emise fotonu a emise Augerova elektronu [12]

Energetický rozdíl je vyzářen jako fluorescenční tok fotonů sekundárního rentgenového záření [10, 11].

Metoda XRF je nejrozšířenější metoda atomové spektrometrie subvalenčních elektronů v praxi. Největšímu zájmu tato metoda využívá v analýze pevných vzorků [12].

3 ZPŮSOB ÚPRAVY VZORKŮ PRO WD XRF ANALÝZU

Některé vytěžené suroviny neodpovídají kvalitativním složením např. v zrnitosti. Aby mohly být použity k dalším analýzám je nutná vhodná úprava. K tomuto účelu slouží procesy v úpravnictví [13,14].

Nerostné suroviny se upravují třemi pracovními postupy [13,14]:

- přípravné procesy (drcení, mletí)
- hlavní úpravnický proces (rozduřování tj. oddělení užitečné složky od jaloviny)
- pomocné procesy (odvodňování, sušení, třídění)

V praktické části této diplomové práce bylo využito přípravných procesů, proto budou popsány pouze tyto postupy.

3.1 Drcení a mletí

Drcením a mletím vzorků dosáhneme jejich homogenizace. Odstraníme nebo omezíme matricové efekty, vliv velikosti zrn, vliv krystalových struktur na následná stanovení.

V praxi se označuje drcení a mletí souhrnným názvem mechanické rozpojování nebo zdrobňování [14].

3.1.1 Drcení

Drcení je zmenšování vzorku z původní velikosti na velikost zrna do 1 mm, děje se tak postupně ve více krocích až na požadovanou velikost zrna. Při drcení je třeba brát ohled na kontaminaci mezi vzorky, z tohoto důvodu se mezi vzorky vkládá křemenný materiál jako čistící vzorek. K procesu drcení se používají drtiče např. čelistové, kuželové, válcové, kladivové apod. [15, 16].

3.1.2 Mletí

Mletí je proces, který je řazen za drcení a jeho úlohou je rozduřování vzorku na zrno menší než 1 mm. Proces mletí nemá úlohu jenom v úpravě nerostných surovin, ale také v energetice, farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, při výrobě pigmentů a barev [15, 16].

Rozdílné požadavky závodů a technologické postupy kladou čím dál vyšší nároky na konstrukci mlýnů. Některé mlýny jsou pouze jedno či dvouúčelové a jejich použití je omezující, jiné typy jsou však víceúčelové. K procesu mletí se používají mlýny kulové, tyčové, vibrační apod. V laboratořích se nejčastěji používají mlýny kulové [15, 16].

Dělení zdrobňování

podle mechanického namáhání [14]:

- tlakem
- stříhem
- úderem
- ohybem
- kombinované

Nejvíce prachových podílů vzniká při kombinaci tlaku a smyku.

podle prostředí (kde probíhá proces) [14]:

- za mokra – zpravidla mletí (používá se i mletí za sucha)
- za sucha – drcení

Tabulka 1 - Dělení drcení a mletí [14]

Drcení	Před	Po
Hrubé	> 120 mm	100 mm
Střední	+ 25 mm	10 mm
Jemné	- 25 mm	- 10 mm
Mletí		
Jemné	- 1,25 mm	- 1 mm
Ultra jemné	0,08 mm	1 μm

Tabulka 2 - Dělení dle jemnosti horniny (dle pevnosti v tlaku) [14]

Zdrobňování	Pevnost v tlaku	Hornina
Velmi jemné	100 MPa	vyvřeliny, sedimenty
Jemné	+ 50 MPa	kamenivo
Středně pevné	10 - 50 MPa	vápenec
Málo pevné	- 10 MPa	uhlí, soli, jíly

3.2 Stupeň drcení a mletí

Vyjadřuje zmenšení velikosti rozpojovaného materiálu [14].

$$S = \frac{D_{max}}{d_{max}}$$

S ... poměr velikosti zrn

D_{max} ... střední velikost zrna před drcení

d_{max} ... střední velikost zrna po drcení

Častěji se používá [14]:

$$\left. \begin{array}{l} S_{95} = \frac{D_{95}}{d_{95}} \\ S_{95} = \frac{D_{80}}{d_{80}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{REDUKČNÍ} \\ \text{POMĚR} \end{array}$$

D80 velikost oka síta, kterým propadne 80 % přívodu

d80 velikost oka síta, kterým propadne 80 % produktu

Tyto hodnoty odečítáme z křivky zrnitosti [14].

4 MĚŘENÉ MATERIÁLY

V této kapitole se budu zabývat popisem měřených vzorků. Všechny vzorky byly standardizovány s certifikátem složení. Měřenými vzorky jsou: CRM coal fly ash - dále jen CRM popílek, CRM sarm 01 granite - dále jen CRM granit, CRM stream sediment - dále jen CRM sediment, CRM filter dust - dále jen CRM odpad - prach z filtrů a CRM portland cement - dále jen CRM cement.

4.1 Popílek

Popílek je produkt při spalování uhlí, např. elektrárenský popílek vzniká v tepelných elektrárnách. Skládá se z nespalitelných příměsí, které byly součástí rostlin, nebo je do uhlí splavila voda. Čím více nespalitelných příměsí (popelovin) uhlí obsahuje, tím méně je kvalitní. Naše hnědé uhlí používané v tepelných elektrárnách obsahuje 20 - 25 % popelovin [17, 18].

Popílek, který nezachytí odlučovače v komínech a který se dostane do ovzduší, nazýváme létavý popílek a způsobuje značné škody. Například v zemědělství ucpává průduchy rostlin, snižuje se tím intenzita asimilace a také výnos těchto rostlin. Zhoršuje se kvalita plodů, což se podepíše na chuti, pomaleji dozrávají a jsou celkově menší. V lesnictví zapříčiní odumírání jehličí. U lidské populace má za následek zdravotní potíže, mechanicky poškozují dýchací ústrojí a způsobuje např. silikózu. Při silikóze trpí lidé, kteří pracují v lomech, kamenolomech a v tunelech. Příznaky tohoto onemocnění je dušnost, kašel, únava, horečka aj [17, 18].

4.2 Hornina

Hornina se skládá z heterogenního materiálu s proměnlivým chemickým a mineralogickým složením. Tento horninový materiál je tvořen z různých minerálních druhů, které jsou pravidelně či nepravidelně rozmístěny. Výjimkou je hornina monominerální, která tvořena pouze jedním minerálem např. krystalický vápenec [19].

Horniny se dělí na [15, 20]:

- a) Horniny magmatické (vyvřelé)
- b) Horniny sedimentární (usazené)
- c) Horniny metamorfované (přeměněné)

ad a) Horniny magmatické vznikají krystalizací magmatu čili jeho přirozené silikátové taveniny. Tyto horniny se dále dělí na hlubinné, žilné a výlevné. Klasifikace těchto hornin se dělí podle obsahu SiO_2 a to na [15, 20]:

- Kyselé - více než 65 %
- Středně kyselé - 52 - 65 %
- Bazické - 44 - 52 %
- Ultrabazické - pod 44 %

ad b) Horniny sedimentární jsou, co se plochy týče nejrozšířenější. Vznikají usazením rozrušeného materiálu původní horniny. Ta je erodována na částice menší, které zůstávají na místě nebo jsou transportovány větrem, gravitací, vodou nebo ledovcem. Během těchto procesů jsou částice rozrušovány [15, 20].

Sedimentární horniny se dělí na [15, 20]:

- Klastické (úlomkové) - Tyto se skládají z částic (úlomků) dříve existujících hornin a jejich minerálů. Důraz je kladen na velikost a opracování úlomků či zrn při jejich klasifikaci.
- Cementační (tmelové) - Zde se zahrnují sedimenty chemogenní, biochemické a organogenní. Důraz je zejména kladen na látkové složení.

ad c) Horniny metamorfované vznikají přeměnou hornin již existujících (magmatických, sedimentárních a již dříve metamorfovaných). Intenzita metamorfózy může být v každém bodě horniny jinak intenzivní. K metamorfóze dojde, když se hornina

dostane vlivem endogenních (vnitřních) pochodů do jiných podmínek, než za jakých vznikla [15, 20].

4.2.1 Granit



Obrázek 3 - Granit [zdroj: autor]

Granit neboli žula viz. obrázek 3 se řadí mezi kyselé hlubinné vyvřelé horniny. Za žuly se považují všechny horniny, které mají vysoký obsah draselných živců, křemene a kyselých plagioklasů. Granit má strukturu středně zrnitou až hrubozrnnou, textura je masivní a rozmanitého tvaru. Tvoří ji kruhové komplexy, žíly, rozsáhlé plutony i pně. Hustota se pohybuje okolo $2,80 \text{ g/cm}^3$ [21].

4.3 Sediment

Sediment neboli usazenina se skládá z částic pevných látek. Tyto částice se díky gravitační síle mohli usadit na dně prostoru naplněného zemskou atmosférou nebo kapalinou. V případě kapaliny se jedná o vodní prostory např. řeky, jezera, moře. Sediment se převážně skládá z látek obsažených v přírodě, které mohou být transportovány větrem nebo vodním tokem a to i ze značně vzdálených míst [22].

4.4 Odpad

Každou výrobní i nevýrobní činnost doprovází vznik odpadu. Důležitou otázkou je jeho odstranění či další využití. Odpadů je mnoho druhů, jako je komunální odpad, stavební a demoliční odpad nebo odpad ze zeleně.

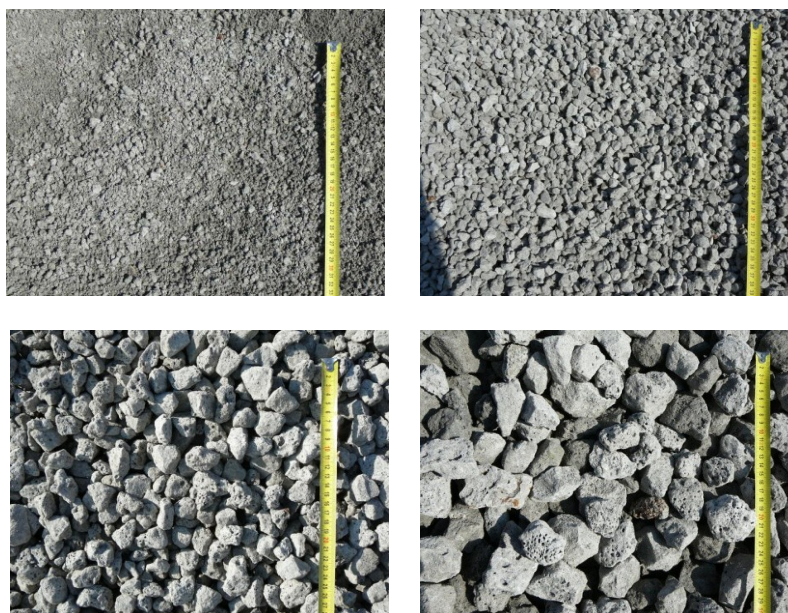
4.4.1 Struska

Struskou neboli škvárou je označován hrubozrnný materiál černého zbarvení se skelným leskem a ostrými hranami. Se struskou se můžeme nejčastěji setkat ve stavebnictví při údržbě chodníků v zimním období dále také při stavbě lesních cest, výstavě náspů a zásypů apod [23].

Struska vzniká v přírodních podmínkách a to při vulkanické činnosti anebo uměle z lidské činnosti např. jako vedlejší produkt výroby železa ve vysokých pecích, při tavení rafinaci kovů, spalování uhlí apod [23, 24].

Při úpravě vysokopecní strusky se používají tři procesy [25]:

- granulace strusky
- zakládání strusky do jam
- peletizace strusky



Obrázek 4 - Struska [26]

4.4.2 Cementářské odprašky

Cementářské odprašky vznikají v cementárnách a sbírají se z místních elektrostatických filtrů, které jsou schopny zachytit částice oku neviditelné. Tyto odprašky se mohou zpracovat přímo v cementárně nebo se skládkují [27].

Odprašky jsou materiál jemnozrný, pevný a vysoce alkalický. Jsou tvořené oxidovanými bezvodými mikronovými částicemi [27].

4.5 Cement

Cement je pojivo anorganického původu, smícháním s vodou vytvoří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratace. Cement je hydraulické pojivo tzn. tuhne i tvrdne pod vodou [28].

Hydratace je chemický a fyzikální proces, při kterém kašovitá hmota přechází do tuhého a následně tvrdého stavu, vznikají sloučeniny s chemicky vázanou vazbou. Na počátku hydratace se objevují charakteristické vlastnosti nasycených a přesycených roztoků, kolem prvních krystalů se vytvářejí krystalky hydratovaných složek, které narůstají a prodlužují se, vlivem molekulárních sil krystalky přitahovány. Navzájem se vstřebávají a proplétají, vznikající spojení krystalů přispívá třením k pevnosti. Hydratace je proces neukončený [28].

Na výrobu portlandského cementu jsou třeba tyto suroviny: přírodní vápenec, vápenné sliny, hlinité břidlice, hlíny obsahující oxidy (hlinité, vápenaté, železnaté) [28].

Výroba cementu má dva procesy [28]:

- suchý proces: suroviny meleme a mísíme za sucha
- mokrá proces: suroviny meleme ve vodě, vznikne kal, který vypalujeme

Oba způsoby se dají kombinovat.

5 PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části byly použity tyto vzorky:

- popílek 1633b
- odpad - prach z filtrů 6207
- sediment 7309
- granit
- cement 1881a



Obrázek 5 - Vzorky použité v laboratoři [zdroj: autor]

5.1 Stanovení veškerých látek (sušiny)

Vzorky byly sušeny při 105 °C do konstantní hmotnosti.

5.2 Ztráta žháním

Na toto stanovení byl odebrán 1 g vzorku, pro cement to bylo 0,5 g. Vzorek byl vložen na předem zváženou odpařovací misku. Vzorek byl vystaven teplotě 1000 °C po dobu 4 hodin v Muflově laboratorní peci LMH 07/12 firmy LAC viz obr. 6 a 7. Vzorky se vyjmulý z pece a nechaly se vychladnout v exsikátoru.

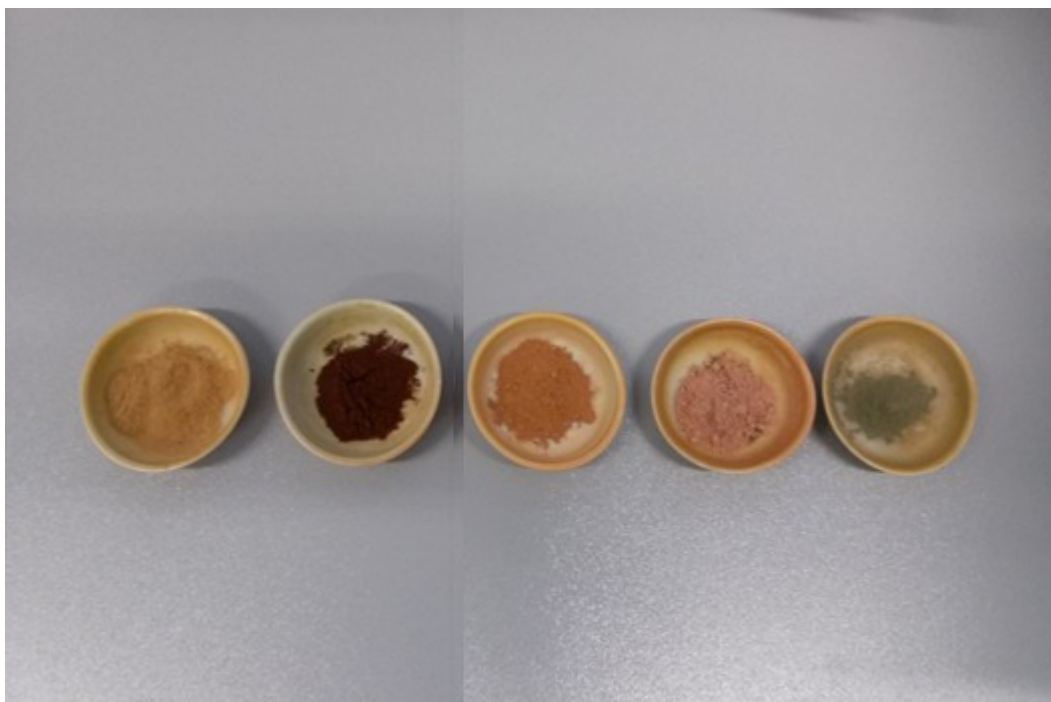


Obrázek 6 - Muflová laboratorní pec LMH 07/12 [29]



Obrázek 7 - Muflová laboratorní pec LMH 07/12 [zdroj: autor]

Na obrázku č. 8 můžeme vidět vzorky po ztrátě žíháním, které se nechali zchladnout v exsikátoru.



Obrázek 8 - Vzorky po ztrátě žíháním [zdroj: autor]

Tabulka 3 - Tabulka vypočítané hodnoty ztráty žíháním

Název vzorku	Hmotnost misky [g]	Navážka vzorku [g]	Hmotnost misky se vzorkem [g]	Ztráta žíháním [%]
	m_1	m_2	m_3	
Popílek	11,0482	1,0091	12,0208	3,6171
Odpad	11,2034	1,0009	12,1120	9,2217
Sediment	10,3400	1,0006	11,2621	7,8453
Granit	11,6304	1,0366	12,6592	0,7525
Cement	10,6606	0,5013	11,1530	1,7754

$$\text{ztráta žiháním} = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \cdot 100 [\%]$$

Příklad pro vzorek č. 1 - popílek

$$\text{ztráta žiháním} = \frac{1,0091 - (12,0208 - 11,0482)}{1,0091} \cdot 100$$

$$\text{ztráta žiháním} = 3,6171 \%$$

5.3 Lisování pelety

Na výrobu pelety se použily vzorky standardů a tabletová přísada Hoechstuv vosk, který umožní lepší spojení zrn, neslouží zde jako lepidlo. Hoechstuv vosk uvede peletu do tzv. hydrofobizovaného stavu tzn. peleta nepřijímá vlhkost okolí.

Tabulka 4 - Navážky vzorku a vosku se provedly do odměrné kádinky a vše se důkladně promíchalo.

Tabulka 4 - Navážky vzorku a vosku

Název vzorku	Navážka vzorku [g]	Navážka vosku [g]
Popílek	4,0005	0,9011
Odpad	4,0002	0,9002
Sediment	4,0011	0,9005
Granit	4,0009	0,9004
Cement	4,0001	0,9011

Následně se vše převedlo do achátové třecí misky viz. obrázek 9. Převedení se provedlo opatrně, aby nevznikly ztráty. V misce se vzorek s voskem promíchával a mlel.



Obrázek 9 - Achátová třecí miska [zdroj: autor]



Obrázek 10 - Lis na výrobu pelet [zdroj: autor]

Po důkladném mletí se vše převedlo do lisu na pelety viz. obrázek 10. Posléze se celý lis vložil do tlakového lisu přesně na střed. Nastavil se tlak cca 15 - 20 tun po dobu 20 - 30 sekund.

Po rozdělení lisu byla hotová peleta granitu viz. obrázek 11.



Obrázek 11 - Vyrobená peleta granitu [zdroj: autor]

5.4 Měření

Měření se provádělo na přístroji S8 TIGER firmy BRUKER. Měření vzorků bylo provedeno v aplikaci QUANT EXPRESS, která nabízí rychlou a úplnou kvantitativní analýzu vzorků. QUANT EXPRESS analyzuje kapalně, pevně a práškové vzorky, které lze měřit buď ve vakuu, nebo héliové atmosféře. Pro naše vzorky bylo zvoleno vakuum [30, 31].

Na pelety byly použity disky o vnitřním průměru 28 mm, zvolila se delší citlivější metoda (17 minut). Postup měření [30]:

- výběr aplikace QUANT EXPRESS
- zavedení pelet do měřicí pozice
- naskenování spektra
- vyhodnocení spektra v spektrapluss

V aplikaci QUANT EXPRESS jsou dva druhy měření [30]:

- měření skenovací - umožní najít spektrum prvku, které jde podle energií na jednotlivých vlnových délkách
- měření peaku - na jednotlivých vlnových délkách se zobrazí koncentrace daného prvku (peaky)

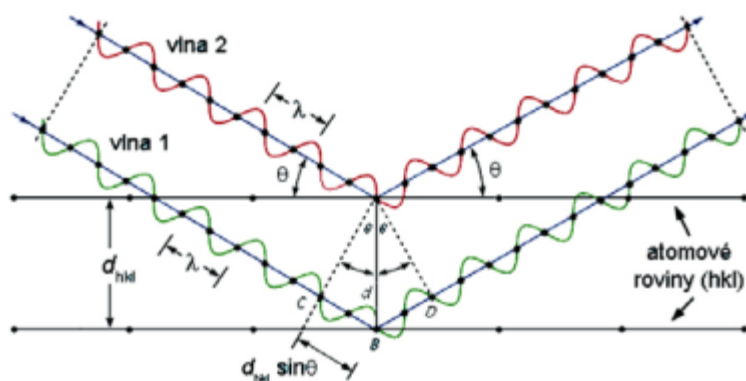
Při měření se detektor nastaví do odpovídající úhlové polohy (měření peaku) nebo se pohybuje (skenovací měření). Úhlová poloha pro konstruktivní interferenci (vzájemné ovlivňování) je dána Braggovým zákonem [30].

5.4.1 Braggův zákon

„Při difrakci elektronů s vlnovou délkou λ na krystalové mřížce vzniká dráhový rozdíl, který způsobuje fázový posun těchto vlnění viz. obrázek 12. Následně dochází k interferenci. Na stínítku pak můžeme pozorovat interferenční maxima, jejichž umístění popisuje Braggův zákon [32]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

kde: d_{hkl} je vzdálenost meziatomových rovin (hkl), θ difrakční úhel, n řád interference“



Obrázek 12 - Grafické znázornění Braggovy rovnice pro $n = 1$ [32]

6 VYHODNOCENÍ KVALITY ANALYTICKÝCH PRACÍ

V této kapitole se budeme zabývat výsledky a regulačními grafy z analytických prací. Ukážeme si zde grafy, které jsou považovány za "dokonalé" vzhledem k oscilaci prvku kolem centrální přímky (CL). A grafy, jejichž výsledek nebyl uspokojující a křivka prvku obsahuje trend.

Výsledky byly vyhodnoceny z přístroje S8 TIGER pomocí softwaru spektrapluss.

Statistické regulační diagramy

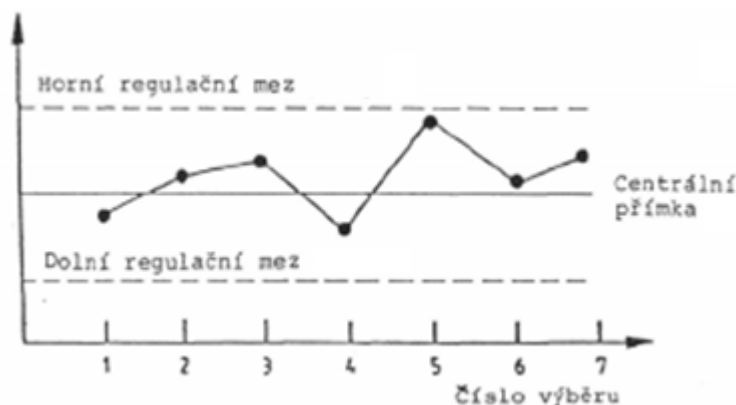
Jsou grafickou metodou, která znázorňuje a porovnává informace založené na postupnosti výběrů, přehled informací představuje současný stav měřicího procesu. Metoda těchto diagramů pomáhá zhodnotit, zda je proces měření ve statisticky zvládnutelném stavu tzn. je stabilní na specifické úrovni a v tomto stavu přetrvává [33].

Regulační diagramy, které využívají statistických testů významnosti poprvé navrhnul pro řízení výrobních procesů W. Shewhart roku 1924 [33].

V regulačních diagramech se pracuje s určitými charakteristikami: průměr \bar{x} , rozpětí R, centrální přímka CL, dolní regulační mez DRM, horní regulační mez HRM, varovná mez horní HVM a varovná mez dolní DVM [33].

Výpočty charakteristik [33]:

- centrální přímka CL - se rovná průměrné hodnotě \bar{x}
- regulační mez dolní DRM = CL - (3 · směrodatná odchylka s)
- regulační mez horní HRM = CL + (3 · směrodatná odchylka s)
- varovná mez dolní DVM = CL - (2 · směrodatná odchylka s)
- varovná mez horní HVM = CL + (2 · směrodatná odchylka s)



Obrázek 13 - Náčrtek regulačního diagramu [33]

Trend

Jsou naměřené hodnoty prvku, které v grafu neustále klesají nebo stoupají tzn. křivka prvku neosciluje kolem centrální příčky [33].

Trend se dělí [33]:

- po 3 - pokud je trend po třech bodech, musím se podívat
- po 4 - pokud je trend po čtyřech bodech, musím zpozornět
- po 5 - pokud je trend po pěti bodech naznačuje, že je něco špatně
- po 6 - pokud je trend po šesti bodech, musím zasáhnout

Validace

Validace je analytická metoda ve formě dokumentu, který poskytuje určitý stupeň jistoty, že proces bude odpovídat předem určené specifikaci. Validace se používá, pokud se proces ověřuje a kalibruje. Výstupem validace je údaj, abychom věděli, že měříme správně [34].

Výstupem validace je také validační protokol. Tento protokol obsahuje popis měřeného prvku, metodu měření a validované parametry jako jsou: mez detekce, mez stanovitelnosti, analýza RM, opakovatelnost, přesnost a regulační diagramy.

Validované parametry jsou v protokolu popsány a všechny hodnoty z měření jsou zaznamenány do tabulek a grafů.

6.1 Grafy s oscilací

Zde si ukážeme grafy majoritních a minoritních prvků. Regulační hodnoty jsou pouze body, protože je každé měření upravuje, proto jsou na grafech pouze první měření s body a je na každém laborantovi jak si výsledky měření vyhodnotí.

Popílek

- Majoritní prvek

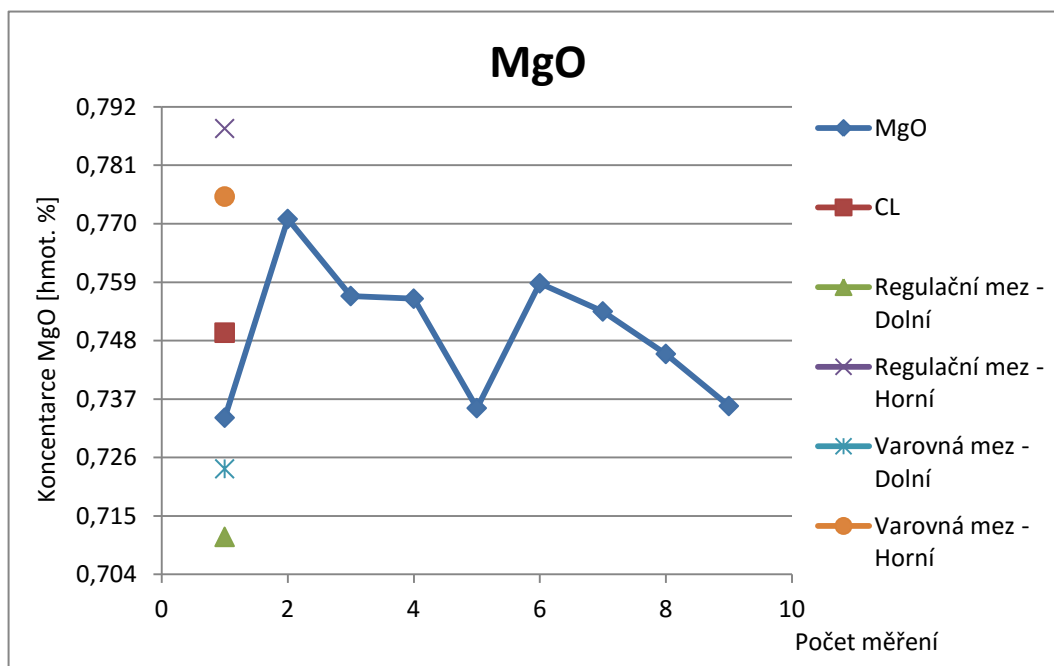
Zde byl vybrán prvek **MgO - oxid hořečnatý**.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek MgO byl měřen 9x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka (CL) = 0,75
- regulační mez dolní DRM = 0,71
- regulační mez horní HRM = 0,79
- varovná mez dolní DVM = 0,72
- varovná mez horní HVM = 0,78

I když graf vykazuje trend po 4, měření se ukázalo jako správné a to v 6 měření, kdy hodnota zase stoupla.



Tabulka 5 - Koncentrace MgO v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konc. MgO [hmot. %]	0,73	0,77	0,76	0,76	0,74	0,76	0,75	0,75	0,74

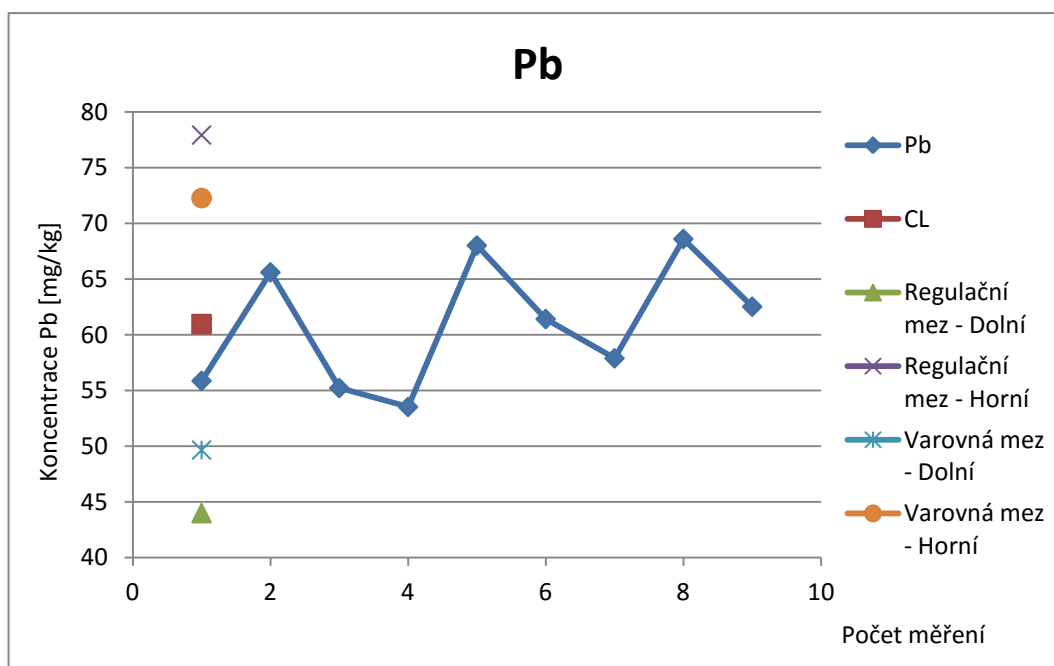
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Pb - Olovo**.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek Pb byl měřen 9x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 61
- regulační mez dolní DRM = 44
- regulační mez horní HRM = 78
- varovná mez dolní DVM = 50
- varovná mez horní HVM = 72



Tabulka 6 - Koncentrace Pb v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konce. Pb [mg/kg]	56	66	55	54	68	61	58	69	63

Odpad

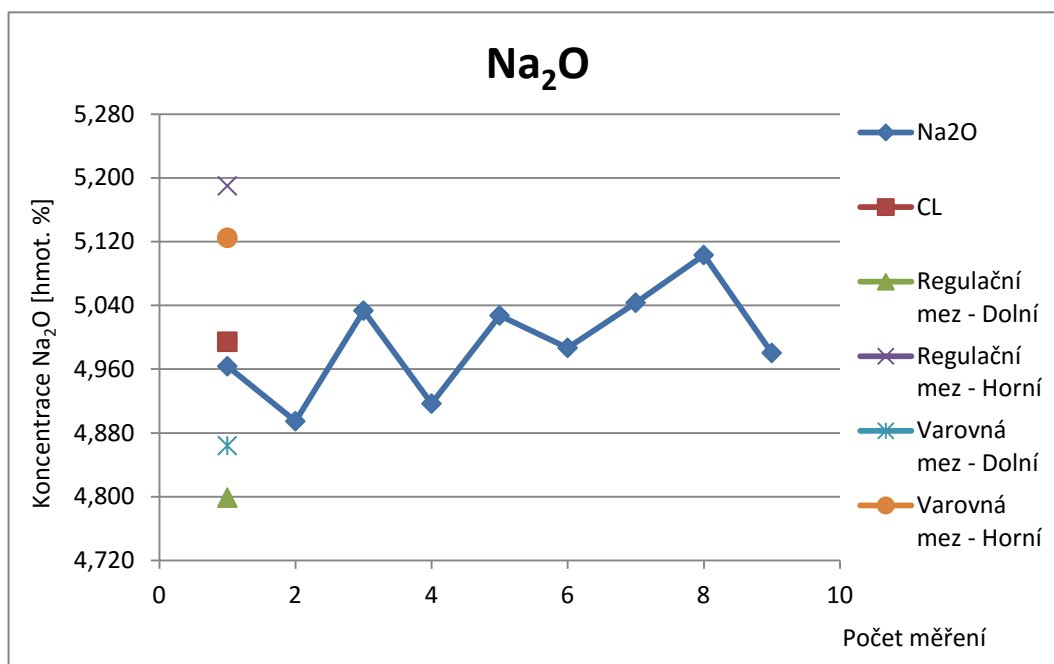
- Majoritní prvek

Zde byl vybrán prvek Na_2O - oxid sodný.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek Na_2O byl měřen 9x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 4,99
- regulační mez dolní DRM = 4,80
- regulační mez horní HRM = 5,19
- varovná mez dolní DVM = 4,86
- varovná mez horní HVM = 5,12



Tabulka 7 - Koncentrace Na_2O v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konc. Na_2O [hmot. %]	4,96	4,89	5,03	4,92	5,03	4,99	5,04	5,10	4,98

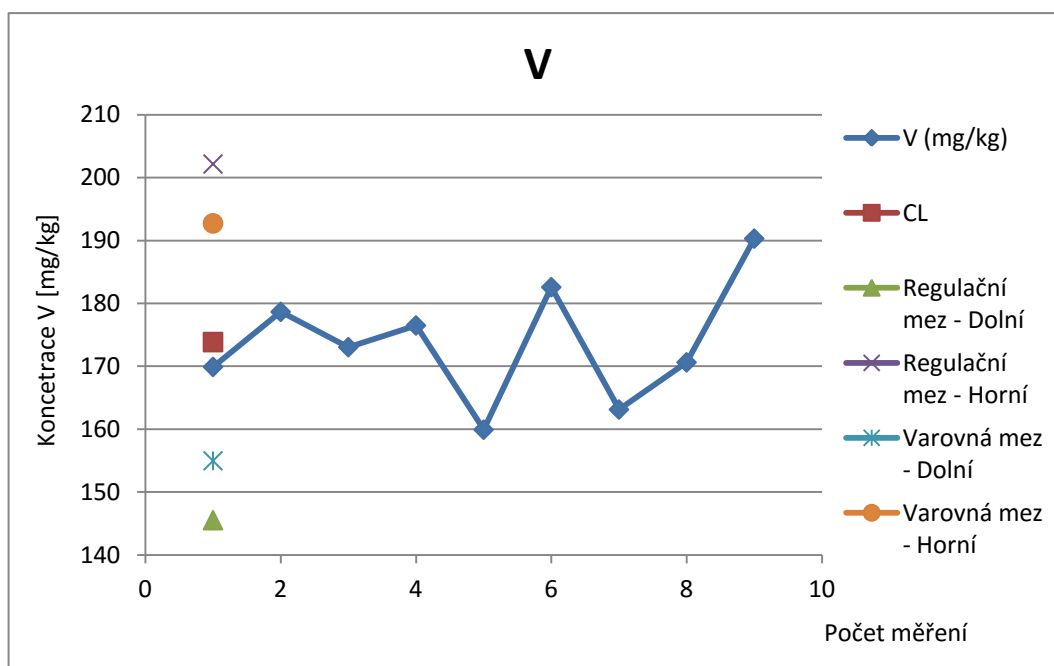
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **V** - **vanad**.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek V byl měřen 9x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 174
- regulační mez dolní DRM = 146
- regulační mez horní HRM = 202
- varovná mez dolní DVM = 155
- varovná mez horní HVM = 193



Tabulka 8 - Koncentrace V v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konce. V [mg/kg]	170	179	173	176	160	183	163	171	190

Sediment

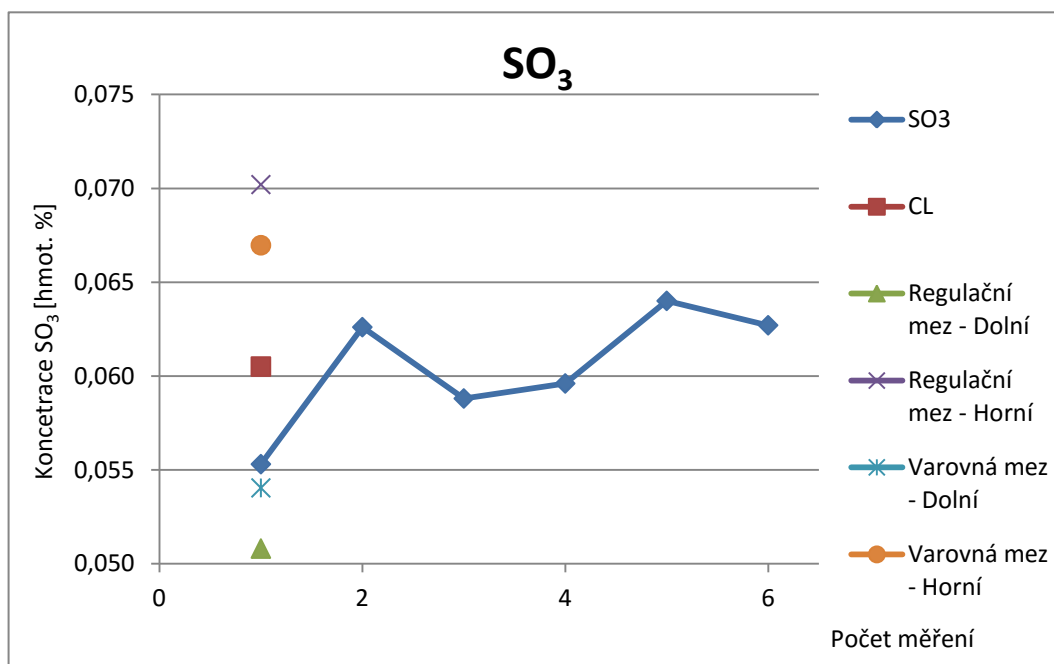
- Majoritní prvek

Zde byl vybrán prvek SO_3 - oxid sírový.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek SO_3 byl měřen 6x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 0,06
- regulační mez dolní DRM = 0,05
- regulační mez horní HRM = 0,07
- varovná mez dolní DVM = 0,05
- varovná mez horní HVM = 0,07



Tabulka 9 - Koncentrace SO_3 v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6
Konc. SO_3 [hmot. %]	0,56	0,063	0,59	0,06	0,064	0,063

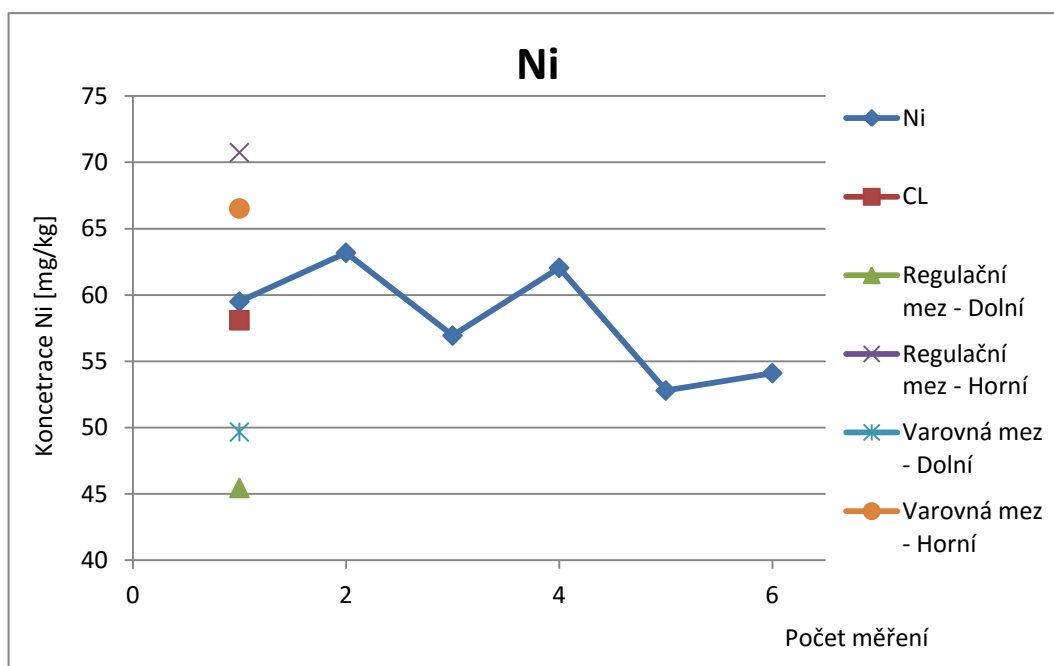
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Ni - nikel**.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek Ni byl měřen 6x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 58
- regulační mez dolní DRM = 45
- regulační mez horní HRM = 71
- varovná mez dolní DVM = 50
- varovná mez horní HVM = 67



Tabulka 10 - Koncentrace Ni v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6
Konc. Ni [mg/kg]	60	63	57	62	53	54

Granit

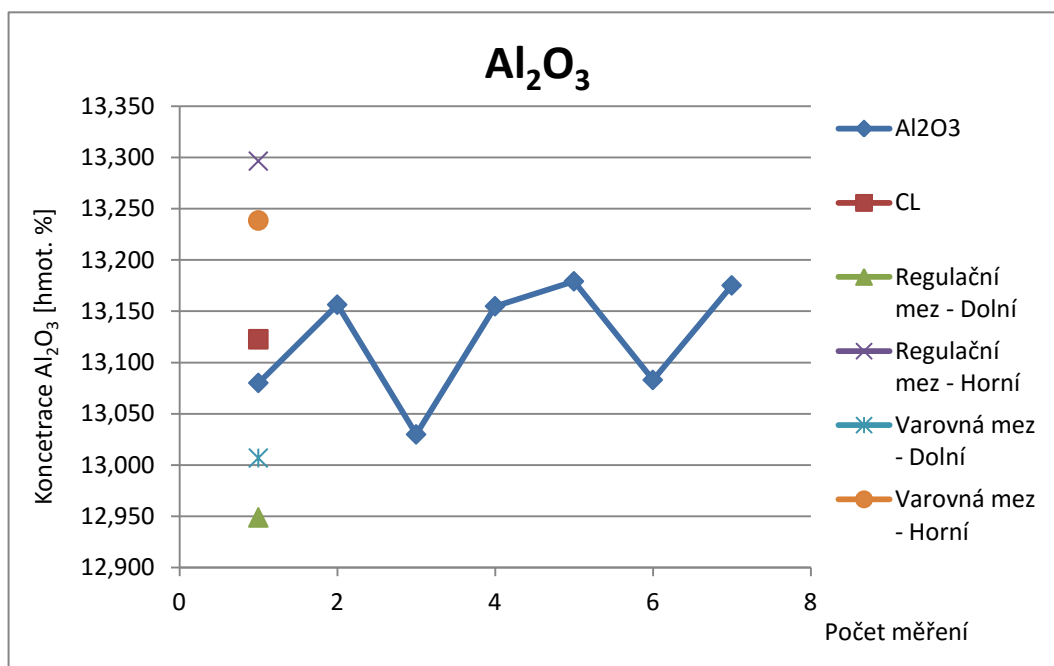
- Majoritní prvek

Zde byl vybrán prvek Al_2O_3 - oxid hlinitý.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek Al_2O_3 byl měřen 7x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 13,12
- regulační mez dolní DRM = 12,95
- regulační mez horní HRM = 13,30
- varovná mez dolní DVM = 13,01
- varovná mez horní HVM = 13,24



Tabulka 11 - Koncentrace Al_2O_3 v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7
Konc. Al_2O_3 [hmot. %]	13,08	13,16	13,03	13,15	13,18	13,08	13,18

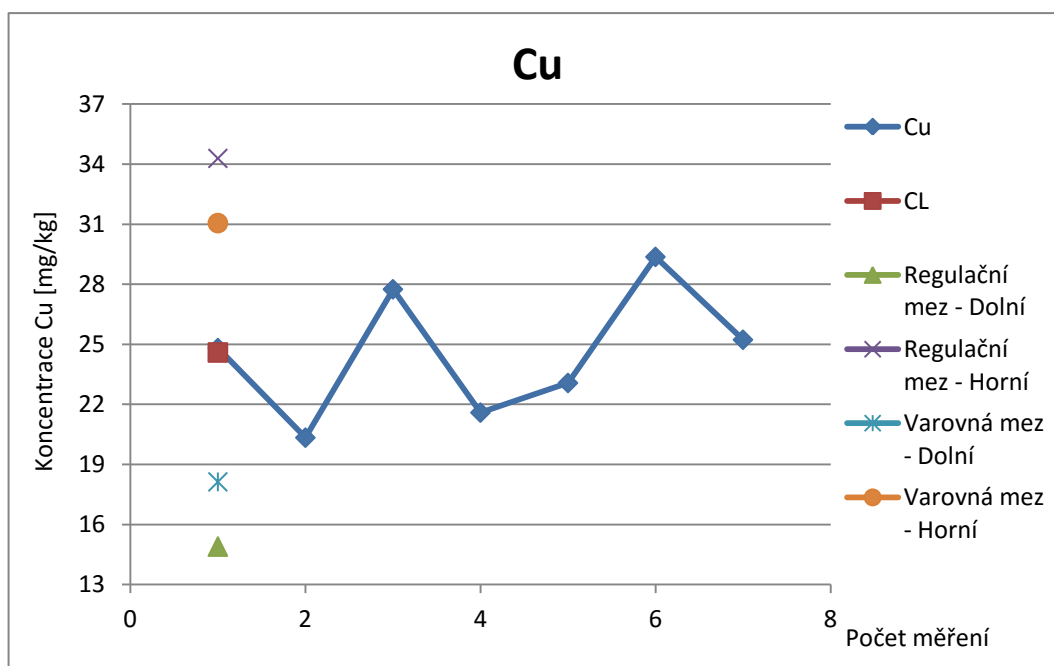
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Cu - měď**.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek Cu byl měřen 7x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 25
- regulační mez dolní DRM = 15
- regulační mez horní HRM = 34
- varovná mez dolní DVM = 18
- varovná mez horní HVM = 31



Tabulka 12 - Koncentrace Cu v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7
Konc. Cu [mg/kg]	25	20	28	22	23	29	25

Cement

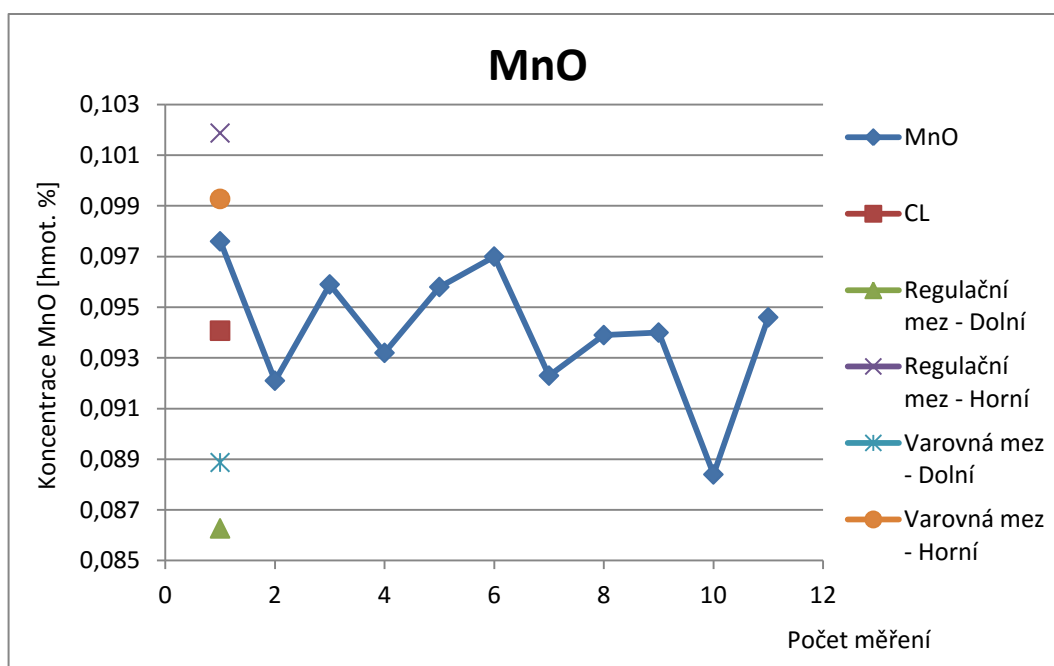
- Majoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **MnO - oxid manganatý**.

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek MnO byl měřen 11x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 0,09
- regulační mez dolní DRM = 0,09
- regulační mez horní HRM = 0,10
- varovná mez dolní DVM = 0,09
- varovná mez horní HVM = 0,10



Tabulka 13 - Koncentrace MnO v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Konc. MnO [hmot. %]	0,09 8	0,09 2	0,09 6	0,09 4	0,09 6	0,09 7	0,09 3	0,09 4	0,09 5	0,09 8	0,09 5

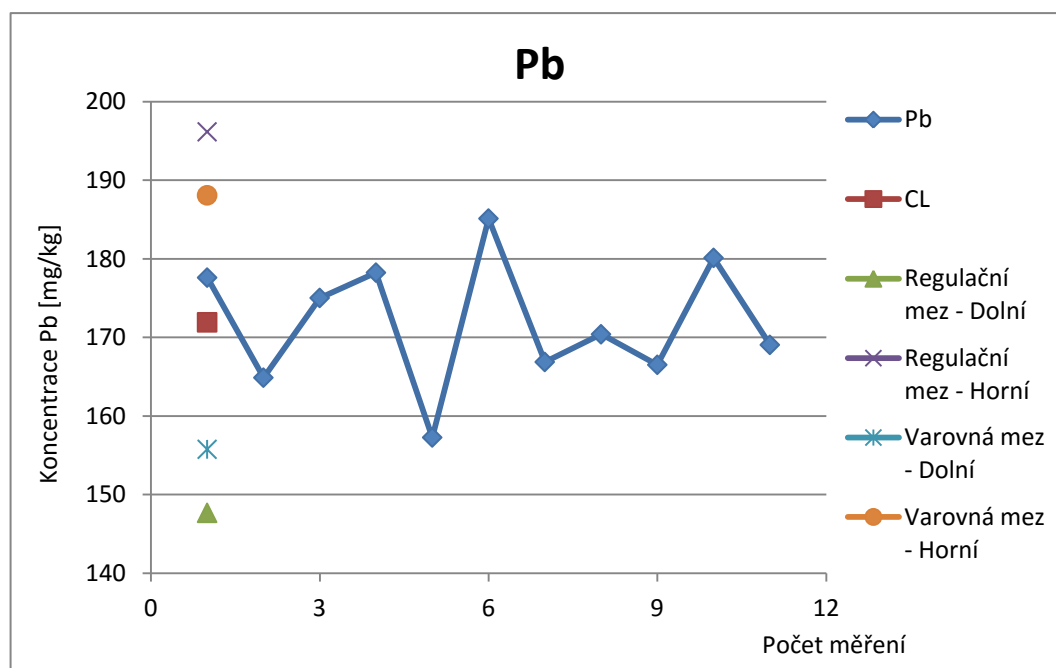
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Pb - olovo**

Graf byl vybrán, jelikož oscilace křivky se přibližovala ideálnímu stavu. Prvek Pb byl měřen 11x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 172
- regulační mez dolní DRM = 148
- regulační mez horní HRM = 196
- varovná mez dolní DVM = 156
- varovná mez horní HVM = 188



Tabulka 14 - Koncentrace Pb v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Konc. Pb [mg/kg]	178	165	175	178	157	185	167	170	167	180	169

6.2 Grafy s trendem

Grafy s trendem jsou grafy, jejichž hodnota prvku při měření neustále klesá nebo stoupá a musí se korigovat.

Pokud hodnota grafu roste, musíme hodnoty ponížit tzn. průměrnou hodnotu vynásobíme korekčním koeficientem, abychom dostali certifikovanou hodnotu.

Příkladem může být prvek SiO₂ (popílek): $0,28 \cdot 0,9670 \doteq 0,27$

Trend se dělí [33]:

- po 3 - pokud je trend po třech bodech, musím se podívat
- po 4 - pokud je trend po čtyřech bodech, musím zpozornět
- po 5 - pokud je trend po pěti bodech naznačuje, že je něco špatně
- po 6 - pokud je trend po šesti bodech, musím zasáhnout

Popílek

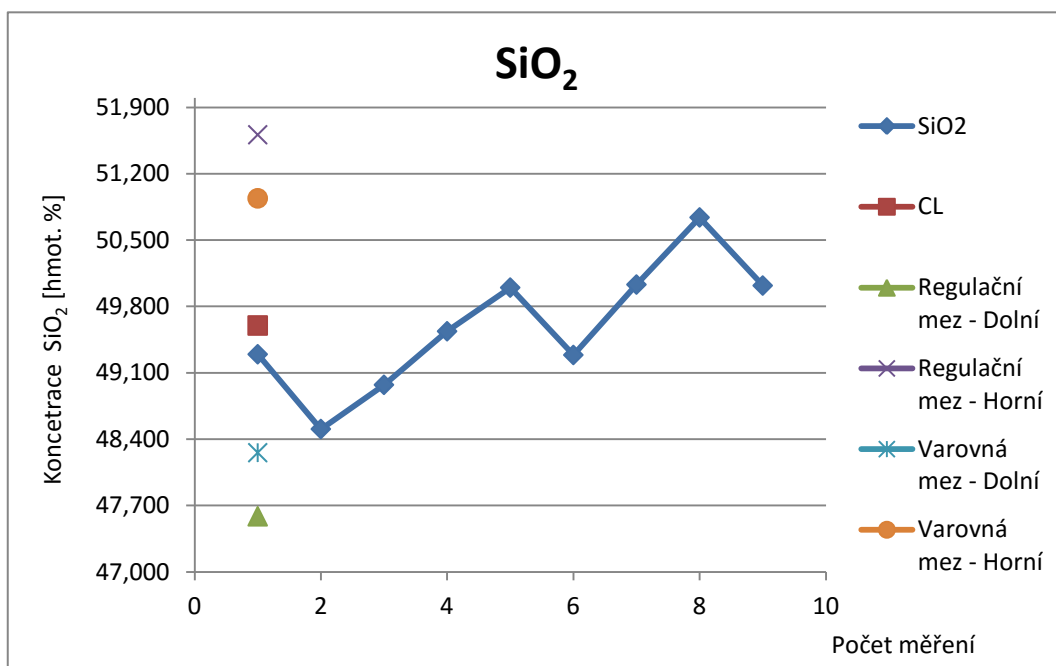
- Majoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **SiO₂ - oxid křemičitý**.

Graf byl vybrán, jelikož křivka vykazovala trend a neoscilovala kolem centrální přímky. Prvek SiO₂ byl měřen 9x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 49,60
- regulační mez dolní DRM = 47,59
- regulační mez horní HRM = 51,61
- varovná mez dolní DVM = 48,26
- varovná mez horní HVM = 50,94



Tabulka 15 - Koncentrace SiO₂ v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konc. SiO ₂ [hmot. %]	49,29	48,51	48,97	49,54	50,00	49,29	50,03	50,74	50,02

Odpad

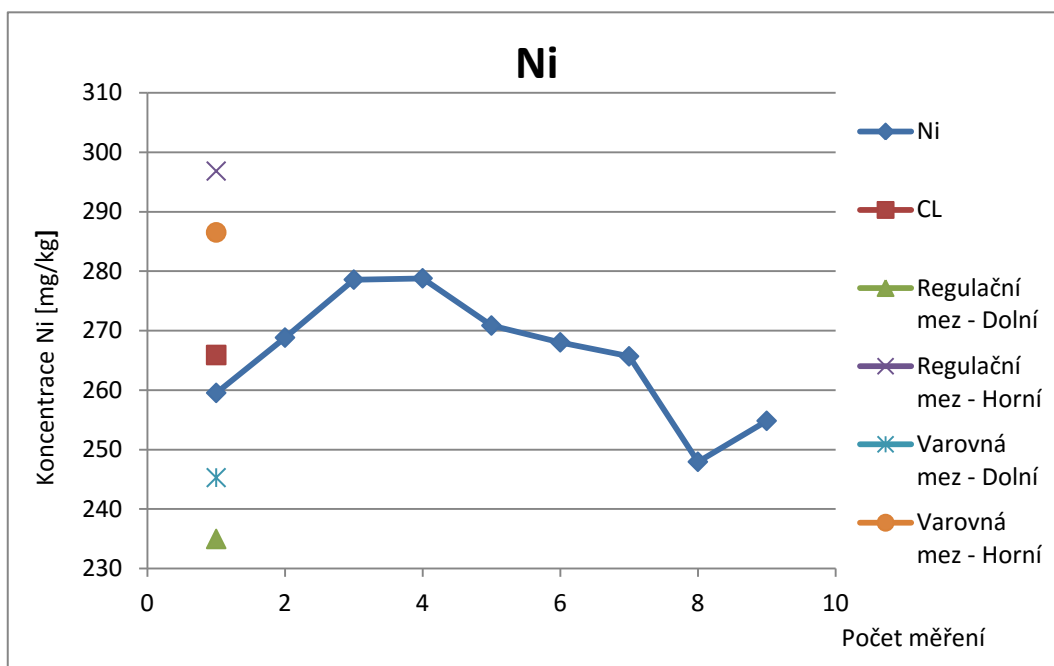
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Ni- nikl**.

Graf byl vybrán, jelikož křivka vykazovala trend a neoscilovala kolem centrální přímky. Prvek Ni byl měřen 9x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 266
- regulační mez dolní DRM = 235
- regulační mez horní HRM = 297
- varovná mez dolní DVM = 245
- varovná mez horní HVM = 287



Tabulka 16 - Koncentrace Ni v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konc. Ni [mg/kg]	260	269	279	279	271	268	266	248	255

Sediment

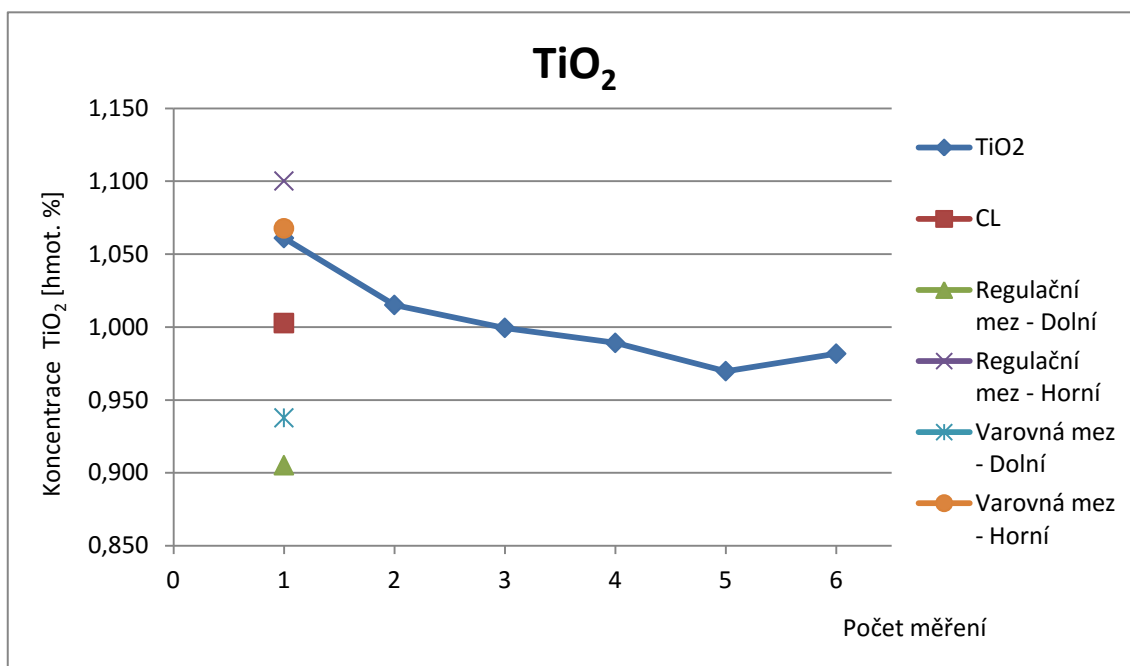
- Majoritní prvek

Zde byl vybrán prvek TiO_2 - oxid titaničitý.

Graf byl vybrán, jelikož křivka vykazovala trend a neoscilovala kolem centrální přímky. Prvek TiO_2 byl měřen 6x. Prvek byl měřen v hmotnostních procentech [hmot. %].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 1,00
- regulační mez dolní DRM = 0,91
- regulační mez horní HRM = 1,10
- varovná mez dolní DVM = 0,94
- varovná mez horní HVM = 1,07



Tabulka 17 - Koncentrace TiO_2 v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6
Konc. TiO_2 [hmot. %]	1,06	1,02	1,00	0,99	0,97	0,98

Granit

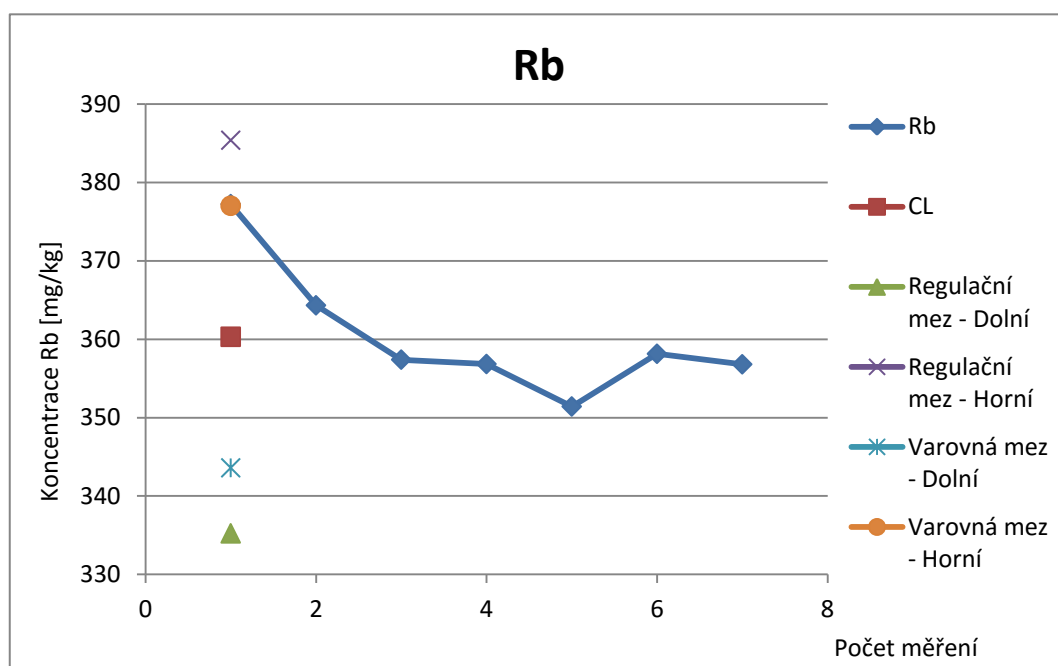
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Rb - rubidium**.

Graf byl vybrán, jelikož křivka vykazovala trend a neoscilovala kolem centrální přímky. Prvek Rb byl měřen 7x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 360
- regulační mez dolní DRM = 335
- regulační mez horní HRM = 385
- varovná mez dolní DVM = 344
- varovná mez horní HVM = 377



Tabulka 18 - Koncentrace Rb v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7
Konc. Rb [mg/kg]	377	364	357	357	351	358	357

Cement

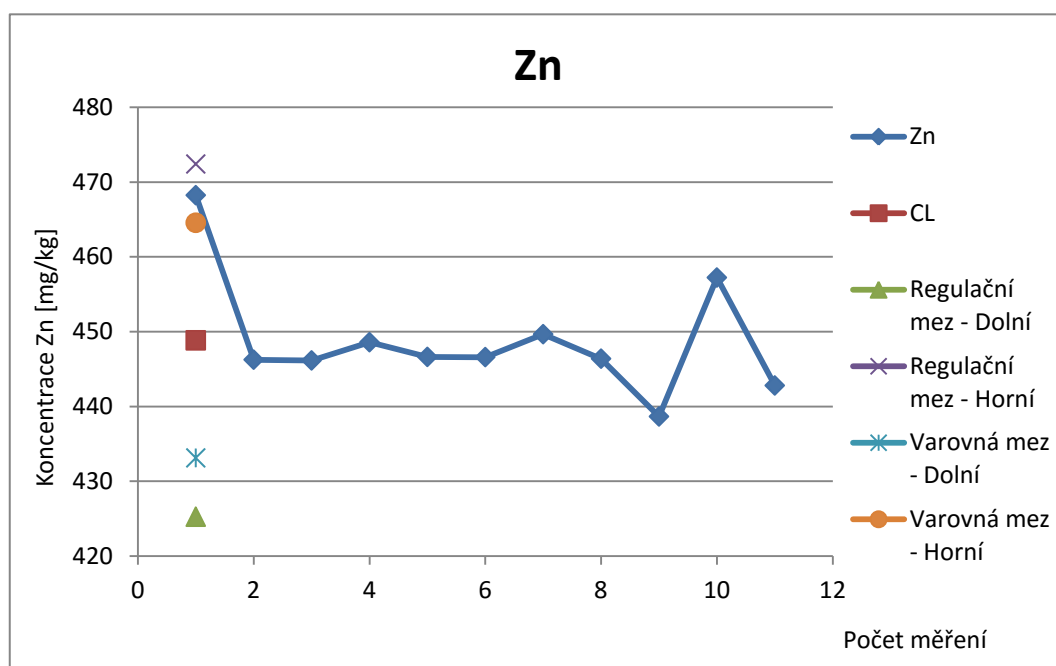
- Minoritní prvek

Zde byl vybrán prvek **Zn - zinek**.

Graf byl vybrán, jelikož křivka vykazovala trend a neoscilovala kolem centrální přímky. Prvek Zn byl měřen 11x. Prvek byl měřen v miligramech na kilogram [mg/kg].

Výsledné hodnoty analýzy:

- centrální přímka CL = 449
- regulační mez dolní DRM = 425
- regulační mez horní HRM = 472
- varovná mez dolní DVM = 433
- varovná mez horní HVM = 465



Tabulka 19 - Koncentrace Zn v jednotlivých měřeních

Počet měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Konc. Zn [mg/kg]	468	446	446	449	447	447	450	446	439	457	443

Vyhodnocení regulačních diagramů

Regulační diagramy sdělují informace z měření, jestli pro danou matrici opakované měření neukazuje např. trend.

Žádný prvek níže uvedený nevykazuje v jednotlivých matricích výraznou podobnost. Například prvek TiO_2 a Fe_2O_3 má sestupnou tendenci u sedimentu a popílku, prvek Al_2O_3 má dobrou stabilitu a Zn sestupnou tendenci u popílku a granitu, prvek Zr sestupnou tendenci u sedimentu a granitu a prvek Pb dobrou stabilitu u popílku a cementu

Kromě prvku MgO, který má vzestupnou tendenci u všech matric.

Popílek

Byly zde ukázány typické příklady regulační diagramů pro matrici popílek. Některé vykazují pro daný prvek velmi dobrou stabilitu jako je MgO, Al_2O_3 , K_2O , As, Rb, Pb a pro prvky TiO_2 , Fe_2O_3 , Ni, Cu, Zn mají regulační diagramy spíše tendenci sestupnou a pro prvek SiO_2 vzestupnou.

Prvky jako Ba, Rb, Ni, Co a Na_2O vykazovaly stejně nabyté hodnoty nebo lehce překročily varovné meze.

Odpad

Byly zde ukázány typické příklady regulační diagramů pro matrici odpad. Některé vykazují pro daný prvek velmi dobrou stabilitu jako je P_2O_5 , K_2O , CaO, Pb a pro prvek Zn má regulační diagram spíše tendenci sestupnou a pro prvek MgO vzestupnou.

Žádný z daných prvků nepřekročil horní a dolní varovnou mez a ani horní a dolní regulační mez, můžeme tedy konstatovat, že výsledky jsou uspokojující.

Sediment

Byly zde ukázány typické příklady regulační diagramů pro matrici sediment. Některé vykazují pro daný prvek velmi dobrou stabilitu jako je SO_3 , Ni a pro prvky K_2O , CaO, TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 , Sr, Zr má regulační diagram spíše tendenci sestupnou a pro prvek Na_2O , MgO vzestupnou.

Žádný z daných prvků nepřekročil horní a dolní varovnou mez a ani horní a dolní regulační mez, můžeme tedy konstatovat, že výsledky jsou uspokojující.

Granit

Byly zde ukázány typické příklady regulační diagramů pro matrici granit. Některé vykazují pro daný prvek velmi dobrou stabilitu jako je Al_2O_3 , Cu a pro prvky K_2O , CaO, Zn, Rb, Zr má regulační diagram spíše tendenci sestupnou a pro prvky SO_2 , SO_3 , MnO vzestupnou.

Prvky jako SO_2 , K_2O , C, Rb, Y vykazovaly stejně nabyté hodnoty nebo lehce překročily varovné meze.

Cement

Byly zde ukázány typické příklady regulační diagramů pro matrici cement. Některé vykazují pro daný prvek velmi dobrou stabilitu jako je Na_2O , MnO, Pb, As a pro prvky CaO, TiO_2 , Zn má regulační diagram spíše tendenci sestupnou a pro prvky MgO, Al_2O_3 , SO_3 vzestupnou.

Prvky jako Al_2O_3 , SO_2 , SO_3 , K_2O , CaO, Fe_2O_3 vykazovaly stejně nabyté hodnoty nebo lehce překročily varovné meze.

7 SHRNUÍ VLIVŮ MATRICE A KOREKČNÍCH MODELŮ XRF SPEKTROMETRIE

V této kapitole se řekneme o vlivu matic na výsledky stanovení a korekčních modelech XRF spektrometrie.

7.1 Jaký vliv má matrice na výsledky v XRF spektrometrii

„Na výsledek stanovení mají vliv jak fyzikální tak i chemické vlastnosti vzorku. Fyzikální interference jako je např. vliv skupenství a granulometrie vzorku lze obvykle odstranit vhodně volenou technikou úpravy vzorku. Dominantním rušivým procesem, který souvisí s chemickým složením vzorku, je sekundární absorpce. Jedná se o absorpci vybuzeného charakteristického záření analyzovaného prvku A matričním prvkem M. V tomto případě musí platit, že atomové číslo Z prvku M je menší než Z prvku A. Dalšími významnými interferencemi mohou být primární přibuzování a primární absorpce. Primární přibuzování je buzení analyzovaného prvku A charakteristickým zářením matričního prvku M. Atomová hmotnost matričního prvku M musí být v tomto případě vyšší než atomová hmotnost analyzovaného prvku A. Primární absorpce je absorpce budícího záření rentgenky maticí vzorku. V případě sekundární absorpce a primárního přibuzování má interference největší intenzitu, pokud je rozdíl atomových čísel $4Z = 2$ pro těžké prvky a $4Z = 1$ pro lehké prvky“ [12].

7.2 Vliv matrice na reakci prvků s XRF

Korekce neboli korekční koeficient nám udává číselné vyjádření odchylky. Tento model používáme, abychom věděli, zda je metoda validovaná dobře nebo ne. Výstupním faktorem validace je tedy zjištění, zda měření probíhalo dobře či ne [35].

Pokud hodnota grafu roste, musíme hodnoty ponížít tzn. průměrnou hodnotu vynásobíme korekčním koeficientem, abychom dostali hodnotu certifikovanou.

V rámci vyhodnocení všech hodnot z měření a porovnání výsledků několika měření dostanu hodnotu korekčního koeficientu pro každý prvek jinou.

Například pro prvek Al_2O_3 z matrice popílek z hlediska vyhodnocování prvku pomocí WD XRF jsme dostali na základě 9ti opakovaných měření daný výsledek.

Certifikovaná hodnota pro Al_2O_3 je 29,44. A přístroj naměřil hodnoty 28,07; 28,60; 28,57; 28,35; 28,14; 28,63; 28,20; 27,77; 28,21. Takže je vidět, že přístroj změřil méně a toto je informace, která se zavádí do korekčního koeficientu a ta mi slouží ke korekci výsledku.

Popílek

Tabulka 20 - Majoritní prvky

Majoritní prvky [hmot. %]	Certifikovaná hodnota	Měření								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al₂O₃	29,44	28,07	28,60	28,57	28,35	28,14	28,63	28,20	27,77	28,21
SiO₂	49,35	49,29	48,51	48,97	49,54	50,00	49,29	50,03	50,74	50,02
K₂O	2,35	2,55	2,58	2,55	2,52	2,48	2,56	2,52	2,47	2,52
CaO	2,11	2,39	2,39	2,38	2,33	2,30	2,36	2,32	2,28	2,29
TiO₂	1,32	1,41	1,43	1,40	1,37	1,37	1,40	1,36	1,33	1,33
Fe₂O₃	11,12	9,74	9,83	9,54	9,35	9,20	9,24	9,01	8,93	9,10

Tabulka 21 - Korekce majoritní prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
Al₂O₃	1,0410	CaO	0,9032
SiO₂	0,9950	TiO₂	0,9579
K₂O	0,9298	Fe₂O₃	1,1922

Vyhodnocení

Majoritní prvky popílku vycházely velmi dobře. Nejlépe vyšel prvek SiO₂, který se lišil o korekční koeficient 0,005 korekčního koeficientu od ideálního stavu, špatně vyšel prvek Fe₂O₃, který se lišil o korekční koeficient 0,1922.

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Tabulka 22 - Minoritní prvky

Minoritní prvky [mg/kg]	Certifikovaná hodnota	Měření								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	296	352	342	339	351	358	358	344	345	340
Cr	198	191	192	195	195	179	211	200	195	194
Ni	120,6	152	161	145	138	144	146	140	132	139
Cu	112,8	152	152	149	133	140	138	137	132	136
Zn	210	248	251	149	244	233	238	237	239	240
As	136,2	146	149	152	139	133	142	137	131	138
Rb	140	140	136	134	135	132	135	131	130	132
Sr	1041	1095	1112	1067	1035	1031	1060	1040	1007	1029
Zr	211	214	220	213	211	214	212	203	208	207
Ba	709	682	703	851	659	694	709	686	575	674

Tabulka 23 - Korekce minoritní prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce	Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
V	1	Cu	1	Rb	1	Ba	1
Cr	1	Zn	1	Sr	1		
Ni	1	As	1	Zr	0		

Vyhodnocení

Zde můžeme vidět, že měření minoritních prvků vyšlo velmi dobře, hodnota korekčního koeficientu nabyla hodnoty 1. Mimo zirkonia, kde hodnota nabyla čísla 0.

Odpad

Tabulka 24 - Majoritní prvky

Majoritní prvky [hmot. %]	Certifikovaná hodnota	Měření								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na₂O	1,65	4,96	4,89	5,03	4,92	5,03	4,99	5,04	5,10	4,98
MgO	4,79	3,72	3,69	3,72	3,70	3,73	3,76	3,78	3,77	3,77
SiO₂	4,19	3,30	3,33	3,39	3,32	3,42	3,41	3,37	3,37	3,38
SO₃	1,51	1,51	1,49	1,52	1,53	1,54	1,50	1,51	1,50	1,53
Cl	2,44	2,51	2,55	2,56	2,53	2,52	2,51	2,53	2,53	2,51
K₂O	1,65	1,84	1,86	1,86	1,84	1,85	1,83	1,85	1,83	1,83
CaO	9,11	7,72	7,76	7,75	7,77	7,74	7,79	7,76	7,78	7,76
MnO	2,26	1,87	1,86	1,87	1,86	1,87	1,85	1,85	1,86	1,85
Fe₂O₃	41,84	36,60	36,53	36,41	36,58	36,51	36,50	36,43	36,49	36,56

Tabulka 25 - Korekce majoritních prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
Na₂O	0,3304	SO₃	0,9966	CaO	1,1743
MgO	1,2812	Cl	0,9654	MnO	1,2160
SiO₂	1,2449	K₂O	0,8949	Fe₂O₃	1,1459

Vyhodnocení

Majoritní prvky odpadu nevycházely optimálně. Nejlépe vyšel prvek SO₃, který se lišil o korekční koeficient 0,0034 od ideálního stavu, špatně vyšel prvek Na₂O, který se lišil o korekční koeficient 0,6696.

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Tabulka 26 - Minoritní prvky

Minoritní prvky [mg/kg]	Certifikovaná hodnota	Měření								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	198	170	179	173	176	160	183	163	171	190
Cr	2976	2702	2679	2709	2665	2671	2632	2693	2672	2639
Ni	263,1	260	269	279	279	271	268	266	248	255
Cu	2364,65	2263	2250	2281	2241	2249	2272	2287	2267	2240
Br	-	228	224	226	229	219	226	231	222	238
Cd	276,6	216	233	251	251	264	256	237	240	249
Sn	392,9	393	325	322	300	312	312	304	323	335
Ba	381,6	252	306	218	308	310	335	341	312	260
Pb	24043,384	23757	23465	23679	23581	23394	23494	23487	23627	23290

Tabulka 27 - Korekce minoritních prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
V	1	Cu	1	Sn	1
Cr	1	Br	0	Ba	1
Ni	1	Cd	1	Pb	1

Vyhodnocení

Zde můžeme vidět, že měření minoritních prvků vyšlo velmi dobře, hodnota korekčního koeficientu nabyla hodnoty 1. Mimo brom, kde hodnota nabyla čísla 0.

Minoritní prvek brom nemá certifikovanou hodnotu viz. tabulka 26.

Sediment

Tabulka 28 - Majoritní prvky

Majoritní prvky [hmot. %]	Certifikovaná hodnota	Měření					
		1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	1,44	1,31	1,35	1,39	1,40	1,37	1,39
MgO	2,39	2,62	2,67	2,82	2,82	2,82	2,79
Al ₂ O ₃	10,58	11,88	11,89	12,77	12,80	12,62	12,61
SiO ₂	64,89	59,32	59,46	59,02	58,89	59,26	59,23
K ₂ O	1,99	2,45	2,43	2,40	2,38	2,39	2,39
CaO	5,35	6,92	6,79	6,71	6,68	6,64	6,61
Fe ₂ O ₃	4,86	6,03	5,97	5,51	5,63	5,55	5,56

Tabulka 29 - Korekce majoritních prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
Na ₂ O	1,0520	SiO ₂	1,0962	Fe ₂ O ₃	0,8516
MgO	0,8664	K ₂ O	0,8265		
Al ₂ O ₃	0,8512	CaO	0,7957		

Vyhodnocení

Majoritní prvky sedimentu nevycházely optimálně. Nejlépe vyšel prvek Na₂O, který se lišil o korekční koeficient 0,052 od ideálního stavu, špatně vyšel prvek MgO, který se lišil o korekční koeficient 0,2043.

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Tabulka 30 - Minoritní prvky

Minoritní prvky [mg/kg]	Certifikovaná hodnota	Měření					
		1	2	3	4	5	6
Sr	166	221	209	192	193	191	187
Zr	370	435	429	393	398	391	392
Ba	430	514	459	435	468	469	491

Tabulka 31 - Korekce minoritních prvků

Prvek	Korekce
Sr	1
Zr	1
Ba	1

Vyhodnocení

Minoritní prvky, které dosahovaly hodnoty nad 100 mg/kg byly pouze 3, ale měření bylo úspěšné. U všech prvků nabyl korekční koeficient hodnoty 1.

Granit

Tabulka 32 - Majoritní prvky

Majoritní prvky [hmot. %]	Certifikovaná hodnota	Měření						
		1	2	3	4	5	6	7
Na₂O	3,36	3,73	3,71	3,76	3,75	3,75	3,75	3,74
Al₂O₃	12,08	13,08	13,16	13,03	13,15	13,18	13,08	13,18
SiO₂	75,7	72,78	72,96	73,07	73,09	72,96	73,09	73,01
K₂O	4,99	5,91	5,77	5,75	5,65	5,71	5,65	5,68
Fe₂O₃	2,04	2,30	2,28	2,24	2,20	2,24	2,24	2,25

Tabulka 33 - Korekce majoritních prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
Na₂O	0,8981	K₂O	0,8707
Al₂O₃	0,9206	Fe₂O₃	0,9074
SiO₂	1,0371		

Vyhodnocení

Majoritní prvky granitu vycházely dobře. Nejlépe vyšel prvek SiO₂, který se lišil o korekční koeficient 0,0371 od ideálního stavu, špatně vyšel prvek K₂O, který se lišil o korekční koeficient 0,1293.

Tabulka 34 - Minoritní prvky

Minoritní prvky [mg/kg]	Certifikovaná hodnota	Měření						
		1	2	3	4	5	6	7
Rb	325	377	364	357	357	351	358	357
Y	143	144	146	143	142	152	146	142
Zr	300	314	306	310	300	302	301	298
Ba	120	176	108	167	163	108	169	148
Ce	195	378	320	345	272	355	269	358

Tabulka 35 - Korekce minoritních prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
Rb	1	Ba	1
Y	1	Ce	1
Zr	1		

Vyhodnocení

Jako sedimentu, tak i tady u granitu bylo měření minoritních prvků velmi úspěšné. Všechny hodnoty korekčního koeficientu nabyly hodnoty 1.

Cement

Tabulka 36 - Majoritní prvky

Majoritní prvky [hmot. %]	Certifiko- vaná hodnota	Měření										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	2,981	2,41	2,42	2,42	2,44	2,44	2,47	2,46	2,45	2,42	2,46	2,47
Al₂O₃	7,06	6,00	6,22	6,15	6,20	6,24	6,18	6,28	6,28	6,24	6,29	6,24
SiO₂	22,26	19,7 1	20,2 0	20,2 9	20,1 7	20,3 1	20,3 4	20,2 4	20,2 8	20,1 9	20,3 1	20,3 4
SO₃	3,366	4,59	4,72	4,75	4,74	4,74	4,76	4,80	4,75	4,74	4,78	4,79
K₂O	1,228	1,49	1,55	1,57	1,55	1,54	1,55	1,52	1,57	1,53	1,55	1,54
CaO	57,58	59,4 0	58,5 6	58,4 9	58,5 6	58,6 0	58,4 1	58,3 7	58,4 0	58,5 8	58,3 3	58,3 4
Fe₂O₃	3,09	3,45	3,39	3,38	3,39	3,37	3,39	3,39	3,40	3,37	3,37	3,39

Tabulka 37 - Korekce majoritní prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
MgO	1,2209	SO₃	0,7097	Fe₂O₃	0,9117
Al₂O₃	1,1369	K₂O	0,7970		
SiO₂	1,1011	CaO	0,9835		

Vyhodnocení

Majoritní prvky cementu, také nevyšly úplně ideálně. Nejlépe vyšel prvek CaO, který se lišil o korekční koeficient 0,0165 od ideálního stavu, špatně vyšel prvek SO₃, který se lišil o korekční koeficient 0,2903.

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Tabulka 38 - Minoritní prvky

Minoritní prvky [mg/kg]	Certifikovaná hodnota	Měření										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V	164	137	240	228	241	249	215	271	0	220	0	0
Cr	402	482	441	407	398	421	427	423	429	412	429	461
Zn	392,9	468	446	446	449	447	447	450	446	439	457	443
Sr	304,4	356	361	358	356	363	357	351	361	354	352	354
Pb	172	178	165	175	178	157	185	167	170	167	180	169

Tabulka 39 - Korekce minoritních prvků

Prvek	Korekce	Prvek	Korekce
V	0	Sr	1
Cr	1	Pb	0
Zn	1		

Vyhodnocení

Zde můžeme vidět, že měření minoritních prvků vyšlo velmi dobře, hodnota korekčního koeficientu nabyla hodnoty 1. Mimo vanad a olovo, kde hodnota nabyla čísla 0.

7.3 Korekční modely XRF spektrometrie

Korekce neboli korekční modely nám udávají číselné vyjádření odchylky. Tyto modely používáme, abychom věděli, zda je metoda validovaná dobře nebo ne. Výstupním faktorem validace je tedy zjištění, zda měření probíhalo dobře či ne [35].

Korekční metody [35]:

- certifikovaná hodnota c - je zaručená hodnota laboratoří
- průměrná hodnota \bar{x} - je to klasický aritmetický průměr sledovaných hodnot
- směrodatná odchylka s - „rozptýlení jednotlivých hodnot x_i okolo průměru \bar{x} “

$$s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

- kombinovaná nejistota RSD

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

- korekční koeficient

$$k = \frac{c}{\bar{x}}$$

- rozšířená nejistota stanovení U

$$U = k \cdot rsd$$

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20 %. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50 ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

Nejlépe vyšlo měření, co se týče nejmenší nejistoty u odpadu s hodnotou 6,5 % s průměrnou nejistotou majoritních prvků 1 %.

Nejmenší průměrná hodnota majoritních prvků byla 0,5 % u cementu. Granit nemá certifikovanou hodnotu

Tabulka 40 - Nejistoty měření prvků

Matrice	Prvek	Největší nejistota	Průměrná nejistota měření
Popílek	MnO	12,1 %	2 %
Sediment	SO ₃	10,7 %	6 %
Odpad	TiO ₂	6,5 %	1 %
Portland	P ₂ O ₅	11,1 %	0,5 %

7.4 Závěry validačních protokolů

Validační protokoly jsou shrnující informací pro: opakovatelnost, pravdivost, preciznost.

Závěr pro matrici popílek: Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.

Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v popílkové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.

Závěr pro matrici odpad: Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.

Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v odpadové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.

Závěr pro matrici sediment: Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.

Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v sedimentární matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.

Závěr pro matrici granit: Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.

Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v granitové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.

Závěr pro matrici cement: Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.

Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v cementové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.

8 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo popsat vliv různých matric na stabilitu, správnost, přesnost a opakovatelnost stanovení prvků pomocí měření WD XRF spektrometrie.

K měření bylo určeno zařízení S8 TIGER firmy BRUKER. Toto zařízení, které bylo nově umístěno v budově CPIT a je přednostně určeno pro měření vzorků pomocí WD XRF spektrometrie, bylo vybráno pro ověření jeho schopnosti měřit. Vybranými materiály pro měření byl popílek, odpad, sediment, granit a cement.

V rámci vyhodnocování měření byly použity regulační diagramy (grafy), na kterých byly určeny charakteristiky jako centrální přímka, regulační mez horní, regulační mez dolní, varovná mez horní, varovná mez dolní. Správnost měření se určovala podle oscilace prvku kolem centrální přímky. Čím více prvek osciloval, tím bylo měření přesnější. U popílku to byly prvky oxid hořečnatý a olovo, u odpadu oxid sodný a vanad, u sedimentu oxid sírový a nikl, u granitu oxid hlinitý a měď a u cementu oxid manganatý a olovo. Dále byly vyhodnoceny grafy s trendem Tyto grafy, jejichž hodnoty prvku při měření neustále klesaly nebo stoupaly se musely korigovat. U popílku to byly prvky oxid křemičitý, u odpadu nikl, u sedimentu oxid titaničitý, u granitu rubidium a u cementu zinek.

Využití diagramů je aplikováno k dlouhodobějšímu sledování stability měřicího procesu a jeho regulaci.

Měření se vyhodnocovalo i validací. Výstupem validace byl validační protokol. Tento protokol obsahuje popis měřeného prvku, metodu měření a validované parametry jako jsou: mez detekce, mez stanovitelnosti, analýza RM, opakovatelnost, přesnost a regulační diagramy.

Validované parametry byly v protokolu popsány a všechny hodnoty z měření byly zaznamenány do tabulek a regulačních diagramů.

Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost

stanovení odchýlení pod 20 %. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50 ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] X-rays. *National aeronautics and space administration* [online]. 2007 [cit. 2017-01-05]. Dostupné z: <https://science.hq.nasa.gov/kids/imagers/ems/xrays.html>
- [2] Rentgenové záření [online]. 2017 [cit. 2017-01-05]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Rentgenov%C3%A9_z%C3%A1%C5%99en%C3%AD
- [3] Nové směry v RTG spektrometrii [online]. 2017 [cit. 2017-01-05]. Dostupné z: [http://www.rmi.cz/xrf-spektrometrie\[1\]](http://www.rmi.cz/xrf-spektrometrie[1])
- [4] VINKLEROVÁ, Š. Porovnání způsobů přípravy oxidických vzorků tavením pro analýzu metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. *Chemické listy*. 2009, roč. 103, č. 9, s. 740 - 743. ISSN 1213-7103
- [5] MCCOMB, J. Q., C. ROGERS, F. X. HAN and P. B. TCHOUNWOU. Rapid Screening of Heavy Metals and Trace Elements in Environmental Samples Using X-Ray Fluorescence Spectrometer, A Comparative Study. *Water, Air and Soil*, 2014, vol. 225, issue 12, p. 33-40. ISSN 0049-6979
- [6] KÖNIGSMARK, Vilém. *Rentgenová fluorescenční analýza a její využití v archeologii*. Plzeň: Bakalářská práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2012
- [7] FISONS INSTRUMENTS. *A comprehensive introduction X-Ray Fluorescence analysis*. 1991.
- [8] Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WDXRF Spectrometer). *Labcompare* [online]. 2017 [cit. 2017-01-07]. Dostupné z: <http://www.labcompare.com/Spectroscopy/373-Wavelength-Dispersive-X-Ray-Fluorescence-Spectrometer-WDXRF-Spectrometer/>
- [9] Rentgenofluorescenční analýza (XRF). *Enpedia* [online]. 2013 [cit. 2017-01-07]. Dostupné z: [http://enpedia.cz/wiki/Rentgenofluorescen%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza_\(XRF\)](http://enpedia.cz/wiki/Rentgenofluorescen%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza_(XRF))
- [10] XRF - rentgenová fluorescence. *Ksicht*. [online]. [cit. 2017-01-08]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/detektivni-chemie/2>

- [11] Metody atomové spektrometrie [online]. 2017 [cit. 2017-01-10]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/~koplikr/6_FA_atomov%C3%A1_%20spektrometrie.pdf
- [12] Úvod do XRF spektrometrie. *RMI* [online]. 2017 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: [http://www.rmi.cz/xrf-spektrometrie\[1\]](http://www.rmi.cz/xrf-spektrometrie[1])
- [13] Úprava surovin. [online]. [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/instituty-a-pracoviste/cs/.../Silikaty_kap_6.doc
- [14] DINTER, Oskar. *Základy úpravy uhlí a rud*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1966.
- [15] KACHLÍK, Václav. *Základy geologie*. Praha: Karolinum, 2003 dotisk. ISBN 80-246-0212-1.
- [16] DINTER, Oskar. *Drcení a mletí nerostných surovin*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [17] Rekultivace a využití elektrárenských popílků. [online]. [cit. 2017-01-17]. Dostupné z: <http://www.sevi.wz.cz/PUPN/popilek.pdf>
- [18] Silikóza. *Wikipedie* [online]. 2017 [cit. 2017-01-20]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Silik%C3%B3za>
- [19] Obrazový katalog hornin. *GEOWEB*. [online]. [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: <http://www.horniny.kvalitne.cz/fos.html>
- [20] SYMES, R. F. *Horniny a minerály*. Přeložil Jiří ADAMEC. Praha: Fortuna Print [Praha], 1995. ISBN 80-85873-30-3.
- [21] Granit. *Geologická encyklopedie*. [online]. 2007 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?granit>
- [22] Sediment. *Wikipedie*. [online]. 2007 [cit. 2017-03-26]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Sediment>
- [23] Struska. [online]. 2008 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <http://www.strusky.cz/>
- [24] Struska. *Wikipedie*. [online]. 2016 [cit. 2017-03-26]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Struska#cite_note-1

- [25] Vysokopecní provoz železáren. *Hornická skripta*. [online]. [cit. 2017-03-26].
Dostupné z: <http://www.hornictvi.info/prirucka/zprac/vyspec/vyspec.htm>
- [26] Prodej strusky. Autodoprava Jan Cielecký. [online]. 2017 [cit. 2017-02-15].
Dostupné z: <http://cielecky.cz/stavebni-material/struska>
- [27] Zpracování cementářských odprašků v rámci metody stabilizace/solidifikace.
[online]. [cit. 2017-03-27]. Dostupné z:
<http://www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prispevky/213.pdf>
- [28] Cementy. *Anorganická pojiva*. [online]. [cit. 2017-02-10]. Dostupné z:
http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#cementy
- [29] Muflová laboratorní pec LMH. *LAC*. [online]. 2017 [cit. 2017-03-21]. Dostupné
z: <http://www.lac.cz/cs/pece-a-susarny/laboratorni-pece-a-susarny/muflova-laboratorni-pec-lmh>
- [30] BRUKER: Rentgenfluorescenční spektrometr S8 TIGER, Karlsruhe, 2016
- [31] Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF). *Bruker*. [online]. 2017
[cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s8-tiger/overview.html>
- [32] Difrakce elektronů v krystalech, zobrazení atomů. [online]. 2017 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2012/cd/prispevky/sbpdf/difrel.pdf>
- [33] Statistické regulační diagramy. [online]. 2017 [cit. 2017-04-01].
<https://vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/machacj/docs/SRD-1.pdf>
- [34] Definice: Konfirmace - Kvalifikace - Validace. [online]. 2017 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://www.hplc.cz/validace/definice.html>
- [35] Validační program pro statistické zpracování analytických metod. [online]. 2017
[cit. 2017-04-21]. Dostupné z:
http://www.hplc.cz/validace/program_validace.htm#_2._PRACOVNÍ_POSTUP

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

XRF - Wavelength Dispersive X-ray spectrometry

EDX - Energy Dispersive X-ray spectrometry

ppm - Parts per million, jedna miliontina

aj. - a jiné

g/cm^3 - gram na centimetr krychlový

apod. - a podobně

tzn. - to znamená

hmot. % - hmotnostní procenta

mg/kg - miligram na kilogram

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Ukázka primární a sekundární excitace	3
Obrázek 2 - Ukázka emise fotonu a emise Augerova elektronu	3
Obrázek 3 - Granit	10
Obrázek 4 - Struska	11
Obrázek 5 - Vzorky použité v laboratoři	13
Obrázek 7 - Muflová laboratorní pec LMH 07/12	14
Obrázek 6 - Muflová laboratorní pec LMH 07/12	14
Obrázek 8 - Vzorky po ztrátě žháním	15
Obrázek 9 - Achátová třecí miska	17
Obrázek 10 - Lis na výrobu pelet	17
Obrázek 11 - Vyrobená peleta materiálu Sarm 01	17
Obrázek 12 - Grafické znázornění Braggovy rovnice pro $n = 1$	19
Obrázek 13 - Náčrtek regulačního diagramu	21

9 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Dělení drcení a mletí	6
Tabulka 2 - Dělení dle jemnosti horniny (dle pevnosti v tlaku) [14]	6
Tabulka 3 - Tabulka vypočítané hodnoty ztráty žíháním	15
Tabulka 4 - Navážky vzorku a vosku	16
Tabulka 5 - Koncentrace MgO v jednotlivých měřeních	23
Tabulka 6 - Koncentrace Pb v jednotlivých měřeních	24
Tabulka 7 - Koncentrace Na ₂ O v jednotlivých měřeních	25
Tabulka 8 - Koncentrace V v jednotlivých měřeních	26
Tabulka 9 - Koncentrace SO ₃ v jednotlivých měřeních	27
Tabulka 10 - Koncentrace Ni v jednotlivých měřeních	28
Tabulka 11 - Koncentrace Al ₂ O ₃ v jednotlivých měřeních	29
Tabulka 12 - Koncentrace Cu v jednotlivých měřeních	30
Tabulka 13 - Koncentrace MnO v jednotlivých měřeních	31
Tabulka 14 - Koncentrace Pb v jednotlivých měřeních	32
Tabulka 15 - Koncentrace SiO ₂ v jednotlivých měřeních	34
Tabulka 16 - Koncentrace Ni v jednotlivých měřeních	35
Tabulka 17 - Koncentrace TiO ₂ v jednotlivých měřeních	36
Tabulka 18 - Koncentrace Rb v jednotlivých měřeních	37
Tabulka 19 - Koncentrace Zn v jednotlivých měřeních	38
Tabulka 40 - Nejistoty	54
Tabulka 26 - Minoritní prvky	46
Tabulka 27 - Korekce minoritních prvků	46
Tabulka 28 - Majoritní prvky	47
Tabulka 29 - Korekce majoritních prvků	47

Tabulka 30 - Minoritní prvky	48
Tabulka 31 - Korekce minoritních prvků	48
Tabulka 32 - Majoritní prvky	49
Tabulka 33 - Korekce majoritních prvků	49
Tabulka 34 - Minoritní prvky	50
Tabulka 35 - Korekce minoritních prvků	50
Tabulka 36 - Majoritní prvky	51
Tabulka 37 - Korekce majoritních prvků	51
Tabulka 38 - Minoritní prvky	52
Tabulka 39 - Korekce minoritních prvků	52
Tabulka 40 - Nejistoty měření prvků	54

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1

Validační protokol

Matrice	Popílek
Metoda	WD-XRF spektrometrie
Měřicí zařízení:	Bruker S8 Tiger
<i>Poznámky (požadavky na metodu):</i>	<ul style="list-style-type: none"> - vstupní zrnitost vzorku pod 150 μm - homogenita vzorku - vysušení vzorku před přípravou pelet při 105 °C do konstantní hmotnosti - stanovení ztráty žháním při 1000 °C
Validované parametry	Vyhodnocení
Konfirmace identity	-
Specifičnost a selektivita	-
Robustnost	-
Mez detekce (způsob zjištění meze detekce)	RM byl 9 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka výsledků měření. Mez detekce byla stanovena z analýzy RM jako trojnásobek směrodatné odchylky (s). $\text{LoD}=3\text{ s}$ Výsledky mezi detekce pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Mez stanovitelnosti (způsob zjištění meze stanovitelnosti)	Stejně jako u LoD, RM byl 9 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka měření. Mez stanovitelnosti byla poté zjištěna pomocí analýzy RM jako desetinásobek směrodatné odchylky (s). $\text{LoQ}=10\text{ s}$ Hodnoty LoQ pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Pravdivost (správnost)	
Analýza RM: (interval spolehlivosti)	Při testování byl porovnáván rozdíl mezi hodnotou RM (μ) a nalezenou hodnotou (\bar{X}) a stanoveným intervalem spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$).

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	$-2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq 2\sigma_D$ $\sigma_D = \sigma_{RM} + s$ <p>Všechny hodnoty, jako je směrodatná odchylka a hodnota RM, směrodatná odchylka (s), střední hodnota (\bar{x}) a interval spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$) i s potvrzením správnosti metody pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 2 (Tabulka 2) k tomuto protokolu.</p>
Preciznost	
<p>Opakovatelnost (Přijatelná hodnota $RSD_{opak.} \leq 10\%$)</p> <p>Přesnost (preciznost)</p>	<p>Preciznost metody je daná opakovatelností metody. Ta byla vymezena ze souboru výsledků 9ti měření. Výsledné hodnoty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 3 (Tabulka 3) k tomuto protokolu.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední hodnota analytů validované metody (\bar{x}) • Směrodatná odchylka měření validované metody (s) • Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti, za podmínek opakovatelnosti ($RSD_{opak.}$) • $R = x_{max} - x_{min}$, $L_{1,2} = t \cdot s / \sqrt{n}$ ($t / \sqrt{n} = 0,72$) <p>Podmínky opakovatelnosti: stejný analytik, stejné zařízení, stejná laboratoř, delší časový interval.</p>
Regulační diagramy	
<p>Shewhartovi regulační diagramy pro aritmetický průměr (\bar{X})</p>	<p>Regulační diagramy jsou zkonstruovány pro analyty, vykazující dle výsledků validačních parametrů dobrou stanovitelnost danou metodou, tedy všechny majoritní analyty (Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO a Fe₂O₃) a z minoritních to jsou V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Z 9ti opakujících se měření byly stanoveny základní hodnoty regulačních diagramů:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední přímka (CL) • Regulační meze (HRM, DRM) • Varovné meze (HVM, DVM) <p>Tyto hodnoty (Tabulka 4) společně s jednotlivými regulačními diagramy jsou uvedeny v příloze č. 4 k tomuto protokolu.</p> <p>Využití diagramů je aplikováno k dlouhodobějšímu sledování stability měřicího procesu a jeho regulaci.</p>

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Závěr validace	
<p>Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.</p> <p>Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v popílkové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.</p>	
Zpracoval: GAJCOVÁ	Podpis:

Příloha č. 1 k Validačnímu protokolu**Tabulka 1 Mez detekce, Mez stanovitelnosti**

Analyt	Jednotka	Průměrná hodnota	Sm. Odchylka	Mez detekce	Mez stanovitelnosti
		x	σ	LoD	LoQ
Na ₂ O	[hmot. %]	0.28	0.01	0.03	0.11
MgO	[hmot. %]	0.75	0.01	0.04	0.13
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	28.28	0.28	0.85	2.84
SiO ₂	[hmot. %]	49.60	0.67	2.01	6.71
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.61	0.01	0.03	0.10
SO ₃	[hmot. %]	0.79	0.02	0.06	0.20
K ₂ O	[hmot. %]	2.53	0.04	0.11	0.36
CaO	[hmot. %]	2.34	0.05	0.14	0.45
TiO ₂	[hmot. %]	1.38	0.04	0.11	0.36
MnO	[hmot. %]	0.02	0.00	0.00	0.01
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	9.33	0.32	0.95	3.16
V	[mg/kg]	348	7	22	74
Cr	[mg/kg]	195	8	25	85
Co	[mg/kg]	26	3	10	34
Ni	[mg/kg]	144	9	26	86
Cu	[mg/kg]	141	8	24	79
Zn	[mg/kg]	242	6	19	62
Ga	[mg/kg]	58	3	10	33
Ge	[mg/kg]	13	5	16	53
As	[mg/kg]	141	7	21	71
Rb	[mg/kg]	134	3	9	30
Sr	[mg/kg]	1053	34	102	340
Y	[mg/kg]	90	3	9	29
Zr	[mg/kg]	211	5	14	48
Nb	[mg/kg]	22	2	5	16
Pd	[mg/kg]	9	18	53	176
Ba	[mg/kg]	693	72	215	715
Pb	[mg/kg]	61	6	17	57

Příloha č. 2 k Validačnímu protokolu**Tabulka 2 Pravdivost metody (interval spolehlivosti)**

Analyt	Jednotka	Hodnota CRM	Průměrná hodnota	Rozdíl $x - \mu$	Interval S.
		μ	\bar{x}	$x - \mu$	2σ
Na_2O	[hmot. %]	0.27	0.28	0.01	0.22
MgO	[hmot. %]	0.80	0.75	-0.05	0.23
Al_2O_3	[hmot. %]	29.5	28.3	-1.16	3.57
SiO_2	[hmot. %]	49.4	49.6	0.25	4.34
P_2O_5	[hmot. %]	0.53	0.61	0.09	0.22
SO_3	[hmot. %]	0.52	0.79	0.27	0.24
K_2O	[hmot. %]	2.35	2.53	0.18	0.27
CaO	[hmot. %]	2.11	2.34	0.23	0.29
TiO_2	[hmot. %]	1.32	1.38	0.06	0.27
MnO	[hmot. %]	0.02	0.02	0.00	0.20
Fe_2O_3	[hmot. %]	11.1	9.33	-1.79	3.63
V	[mg/kg]	296	348	52.04	45
Cr	[mg/kg]	198	195	-3.42	47
Co	[mg/kg]	50	26	-24.22	37
Ni	[mg/kg]	121	144	23.43	47
Cu	[mg/kg]	113	141	28.32	46
Zn	[mg/kg]	210	242	32.04	43
As	[mg/kg]	136	141	4.40	44
Se	[mg/kg]	10	11	0.58	51
Rb	[mg/kg]	140	134	-6.02	36
Sr	[mg/kg]	1041	1053	11.99	98
Ba	[mg/kg]	709	693	-16.41	173
La	[mg/kg]	94	29	-65.44	145
Ce	[mg/kg]	190	133	-57.10	386
Pb	[mg/kg]	68	61	-7.23	41

Příloha č. 3 k Validačnímu protokolu

Tabulka 3 Preciznost metody

Analyt	Jednotka	S. Odchylka	Opakovatelnost	Min x	Max x	Rozpětí	Interval spolehlivosti < 7	Interval spolehlivosti > 7
		σ	σ^*p	1	2	R=2-1	L1,2=R*0,23	L1,2=R*0,72
Na ₂ O	[hmot. %]	0.01	0.03	0.27	0.30	0.03	0.008	0.008
MgO	[hmot. %]	0.01	0.04	0.73	0.77	0.04	0.009	0.009
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.28	0.80	27.77	28.63	0.85	0.196	0.205
SiO ₂	[hmot. %]	0.67	1.88	48.51	50.74	2.23	0.513	0.483
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.01	0.03	0.60	0.63	0.03	0.007	0.007
SO ₃	[hmot. %]	0.02	0.06	0.75	0.82	0.07	0.016	0.014
K ₂ O	[hmot. %]	0.04	0.10	2.47	2.58	0.11	0.025	0.026
CaO	[hmot. %]	0.05	0.13	2.28	2.39	0.12	0.027	0.033
TiO ₂	[hmot. %]	0.04	0.10	1.33	1.43	0.10	0.024	0.026
MnO	[hmot. %]	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.001	0.001
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	0.32	0.88	8.93	9.83	0.89	0.205	0.227
Sc	[mg/kg]	17	46	0	58	58	13	12
V	[mg/kg]	7	21	339	358	19	4	5
Cr	[mg/kg]	8	24	179	211	32	7	6
Co	[mg/kg]	3	10	18	29	11	2	2
Ni	[mg/kg]	9	24	132	161	29	7	6
Cu	[mg/kg]	8	22	132	152	20	5	6
Zn	[mg/kg]	6	17	233	251	18	4	4
Ga	[mg/kg]	3	9	55	66	11	2	2
Ge	[mg/kg]	5	15	0	18	18	4	4
As	[mg/kg]	7	20	131	152	21	5	5
Se	[mg/kg]	10	29	0	23	23	5	8
Rb	[mg/kg]	3	8	130	140	10	2	2
Sr	[mg/kg]	34	95	1007	1112	105	24	24
Y	[mg/kg]	3	8	86	94	9	2	2
Zr	[mg/kg]	5	13	203	220	16	4	3

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Nb	[mg/kg]	2	4	20	25	5	1	1
Pd	[mg/kg]	18	49	0	44	44	10	13
Ba	[mg/kg]	72	200	575	851	276	63	51
La	[mg/kg]	57	161	0	146	146	34	41
Ce	[mg/kg]	178	499	0	412	412	95	128
Pb	[mg/kg]	6	16	54	69	15	3	4
Th	[mg/kg]	11	31	0	25	25	6	8

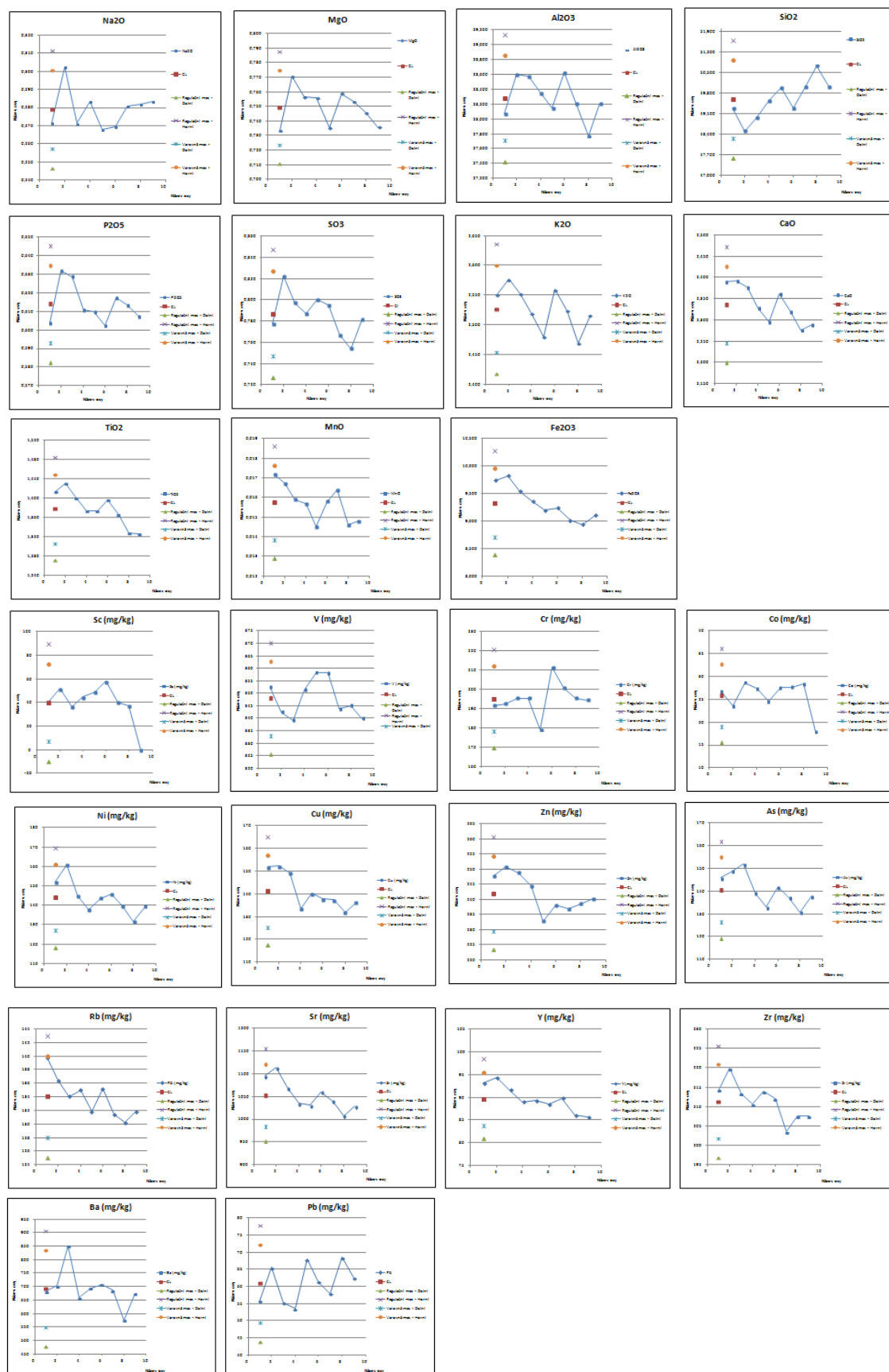
Příloha č. 4 k Validačnímu protokolu

Tabulka 4 Hodnoty pro regulační diagramy

Analyt	Jednotka	Centrální přímka	Regulační mez - Dolní	Regulační mez - Horní	Varovná mez - Dolní	Varovná mez - Horní
		CL	DRM	HRM	DVM	HVM
Na ₂ O	[hmot. %]	0.28	0.25	0.31	0.26	0.30
MgO	[hmot. %]	0.75	0.71	0.79	0.72	0.78
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	28.28	27.43	29.13	27.71	28.85
SiO ₂	[hmot. %]	49.60	47.59	51.61	48.26	50.94
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.61	0.58	0.65	0.59	0.63
SO ₃	[hmot. %]	0.79	0.73	0.85	0.75	0.83
K ₂ O	[hmot. %]	2.53	2.42	2.64	2.45	2.60
CaO	[hmot. %]	2.34	2.20	2.47	2.25	2.43
TiO ₂	[hmot. %]	1.38	1.27	1.49	1.31	1.45
MnO	[hmot. %]	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	9.33	8.38	10.27	8.70	9.96
V	[mg/kg]	348	326	370	333	363
Cr	[mg/kg]	195	169	220	178	212
Co	[mg/kg]	26	16	36	19	33
Ni	[mg/kg]	144	118	170	127	161
Cu	[mg/kg]	141	117	165	125	157
Zn	[mg/kg]	242	223	261	230	254
Ga	[mg/kg]	58	48	68	51	65
Ge	[mg/kg]	13	-3	29	2	24
As	[mg/kg]	141	119	162	126	155
Rb	[mg/kg]	134	125	143	128	140
Sr	[mg/kg]	1053	951	1155	985	1121
Zr	[mg/kg]	211	197	226	202	221
Nb	[mg/kg]	22	18	27	19	26
Ba	[mg/kg]	693	478	907	550	836
La	[mg/kg]	29	-144	201	-86	143
Ce	[mg/kg]	133	-402	667	-223	489
Pb	[mg/kg]	61	44	78	50	72

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Výsledné regulační diagramy



PŘÍLOHA 2

Validační protokol

Matrice	Odpad
Metoda	WD-XRF spektrometrie
Měřicí zařízení:	Bruker S8 Tiger
<i>Poznámky (požadavky na metodu):</i>	<ul style="list-style-type: none"> - vstupní zrnitost vzorku pod 150 μm - homogenita vzorku - vysušení vzorku před přípravou pelet při 105 °C do konstantní hmotnosti - stanovení ztráty žháním při 1000 °C
Validované parametry	Vyhodnocení
Konfirmace identity	-
Specifičnost a selektivita	-
Robustnost	-
Mez detekce (způsob zjištění meze detekce)	RM byl 9 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka výsledků měření. Mez detekce byla stanovena z analýzy RM jako trojnásobek směrodatné odchylky (s). $\text{LoD}=3\text{ s}$ Výsledky mezi detekce pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Mez stanovitelnosti (způsob zjištění meze stanovitelnosti)	Stejně jako u LoD, RM byl 9 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka měření. Mez stanovitelnosti byla poté zjištěna pomocí analýzy RM jako desetinásobek směrodatné odchylky (s). $\text{LoQ}=10\text{ s}$ Hodnoty LoQ pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Pravdivost (správnost)	
Analýza RM: (interval spolehlivosti)	Při testování byl porovnáván rozdíl mezi hodnotou RM (μ) a nalezenou hodnotou (\bar{X}) a stanoveným intervalem spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$).

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	$-2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq 2\sigma_D$ $\sigma_D = \sigma_{RM} + s$ <p>Všechny hodnoty, jako je směrodatná odchylka a hodnota RM, směrodatná odchylka (s), střední hodnota (\bar{x}) a interval spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$) i s potvrzením správnosti metody pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 2 (Tabulka 2) k tomuto protokolu.</p>
Preciznost	
<p>Opakovatelnost (Přijatelná hodnota $RSD_{opak} \leq 10\%$)</p> <p>Přesnost (preciznost)</p>	<p>Preciznost metody je daná opakovatelností metody. Ta byla vymezena ze souboru výsledků 9ti měření. Výsledné hodnoty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 3 (Tabulka 3) k tomuto protokolu.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední hodnota analytů validované metody (\bar{x}) • Směrodatná odchylka měření validované metody (s) • Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti, za podmínek opakovatelnosti (RSD_{opak}) • $R = x_{\max} - x_{\min}$, $L_{1,2} = t s / \sqrt{n}$ ($t / \sqrt{n} = 0,72$), $t = 0,23$ pro $n < 7$ <p>Podmínky opakovatelnosti: stejný analytik, stejné zařízení, stejná laboratoř, delší časový interval.</p>
Regulační diagramy	
<p>Shewhartovi regulační diagramy pro aritmetický průměr (\bar{x})</p>	<p>Regulační diagramy jsou zkonstruovány pro analyty, vykazující dle výsledků validačních parametrů dobrou stanovitelnost danou metodou, tedy všechny majoritní analyty (Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl, K_2O, CaO, TiO_2, MnO a Fe_2O_3) a z minoritních to jsou V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Z 9ti opakujících se měření byly stanoveny základní hodnoty regulačních diagramů:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední přímka (CL) • Regulační meze (HRM, DRM) • Varovné meze (HVM, DVM) <p>Tyto hodnoty (Tabulka 4) společně s jednotlivými regulačními diagramy jsou uvedeny v příloze č. 4 k tomuto protokolu.</p> <p>Využití diagramů je aplikováno k dlouhodobějšímu</p>

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	sledování stability měřicího procesu a jeho regulaci.
--	---

Závěr validace	
<p>Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.</p> <p>Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v odpadové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.</p>	
Zpracoval: GAJCOVÁ	Podpis:

Příloha č. 1 k Validačnímu protokolu

Tabulka 1 Mez detekce, Mez stanovitelnosti

Analyt	Jednotka	Průměrná hodnota	Sm. Odchylka	Mez detekce	Mez stanovitelnosti
		x	σ	LoD	LoQ
Na ₂ O	[hmot. %]	4.99	0.07	0.20	0.65
MgO	[hmot. %]	3.74	0.03	0.10	0.33
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.70	0.02	0.05	0.15
SiO ₂	[hmot. %]	3.37	0.04	0.13	0.42
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.22	0.01	0.02	0.06
SO ₃	[hmot. %]	1.52	0.016	0.05	0.16
Cl	[hmot. %]	2.53	0.018	0.05	0.18
K ₂ O	[hmot. %]	1.84	0.01	0.04	0.13
CaO	[hmot. %]	7.76	0.02	0.06	0.21
TiO ₂	[hmot. %]	0.07	0.001	0.01	0.02
MnO	[hmot. %]	1.86	0.0088	0.027	0.088
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	36.51	0.07	0.20	0.65
V	[mg/kg]	174	9	28	94
Cr	[mg/kg]	2673	26	78	262
Ni	[mg/kg]	266	10	31	103
Cu	[mg/kg]	2261	17	51	170
Zn	[mg/kg]	178386	708	2124	7080
Sr	[mg/kg]	46	3	10	32
Zr	[mg/kg]	32	4	13	43
Mo	[mg/kg]	32	4	11	36
Cd	[mg/kg]	244	14	42	141
Sn	[mg/kg]	325	28	83	275
Ba	[mg/kg]	294	41	124	412
Pb	[mg/kg]	23531	145	436	1454
Bi	[mg/kg]	26	15	46	154

Příloha č. 2 k Validačnímu protokolu

Tabulka 2 Pravdivost metody (interval spolehlivosti)

Analyt	Jednotka	Hodnota CRM	Průměrná hodnota	Rozdíl $x - \mu$	Interval S.
		μ	\bar{x}	$\bar{x} - \mu$	2σ
Na ₂ O	[hmot. %]	1.65	4.99	3.34	0.33
MgO	[hmot. %]	4.79	3.74	-1.05	0.27
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	1.03	0.70	-0.33	3.03
SiO ₂	[hmot. %]	4.19	3.37	-0.82	3.08
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.269	0.22	-0.05	0.21
SO ₃	[hmot. %]	1.51	1.52	0.01	0.23
Cl	[hmot. %]	2.44	2.53	0.09	0.24
K ₂ O	[hmot. %]	1.65	1.84	0.19	0.23
CaO	[hmot. %]	9.11	7.76	-1.35	0.24
TiO ₂	[hmot. %]	0.08686	0.07	-0.02	0.20
MnO	[hmot. %]	2.26002	1.86	-0.40	0.22
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	41.84	36.51	-5.33	3.13
V	[mg/kg]	198.1	173.85	-24.25	48.88
Cr	[mg/kg]	2976.3	2673.46	-302.84	82.31
Ni	[mg/kg]	263	266	3	51
Cu	[mg/kg]	2365	2261	-104	64
Zn	[mg/kg]	182691	178386	-4305	1446
Sr	[mg/kg]	75	46	-29	36
Zr	[mg/kg]	41	32	-9	39
Mo	[mg/kg]	51	32	-18	37
Cd	[mg/kg]	277	244	-33	58
Sn	[mg/kg]	393	325	-68	85
Ba	[mg/kg]	382	294	-88	112
Pb	[mg/kg]	24043	23531	-513	321
Bi	[mg/kg]	88	26	-62	61

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Příloha č. 3 k Validačnímu protokolu

Tabulka 3 Preciznost metody

Analyt	Jednotka	S. Odchylka	Opakovatelnost	Min x	Max x	Rozpětí	Interval spolehlivosti <7	Interval spolehlivosti >7
		σ	σ^*p				L1,2	L1,2
Na ₂ O	[hmot. %]	0.07	0.18	4.89	5.10	0.21	0.048	0.047
MgO	[hmot. %]	0.03	0.09	3.69	3.78	0.08	0.019	0.024
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.02	0.04	0.68	0.73	0.05	0.011	0.011
SiO ₂	[hmot. %]	0.04	0.12	3.30	3.42	0.13	0.029	0.030
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.01	0.02	0.21	0.23	0.02	0.005	0.004
SO ₃	[hmot. %]	0.016	0.04	1.49	1.54	0.05	0.011	0.012
Cl	[hmot. %]	0.018	0.050	2.51	2.56	0.05	0.012	0.013
K ₂ O	[hmot. %]	0.01	0.04	1.83	1.86	0.03	0.008	0.009
CaO	[hmot. %]	0.02	0.06	7.72	7.79	0.07	0.016	0.015
TiO ₂	[hmot. %]	0.00	0.01	0.06	0.07	0.01	0.002	0.002
MnO	[hmot. %]	0.009	0.02	1.85	1.87	0.02	0.005	0.006
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	0.07	0.18	36.41	36.60	0.19	0.045	0.047
V	[mg/kg]	9	26	160	190	30	7	7
Cr	[mg/kg]	26	73	2632	2709	77	18	19
Ni	[mg/kg]	10	29	248	279	31	7	7
Cu	[mg/kg]	17	47	2240	2287	46	11	12
Zn	[mg/kg]	708	1982	177280	179630	2350	541	510
Rb	[mg/kg]	3	10	60	71	11	3	2
Sr	[mg/kg]	3	9	42	51	9	2	2
Zr	[mg/kg]	4	12	25	39	15	3	3
Mo	[mg/kg]	4	10	25	36	11	3	3
Cd	[mg/kg]	14	39	216	264	47	11	10
Sn	[mg/kg]	28	77	300	393	92	21	20
Ba	[mg/kg]	41	115	218	341	123	28	30
Pb	[mg/kg]	145	407	23290	23757	467	107	105
Bi	[mg/kg]	15	43	6	53	47	11	11

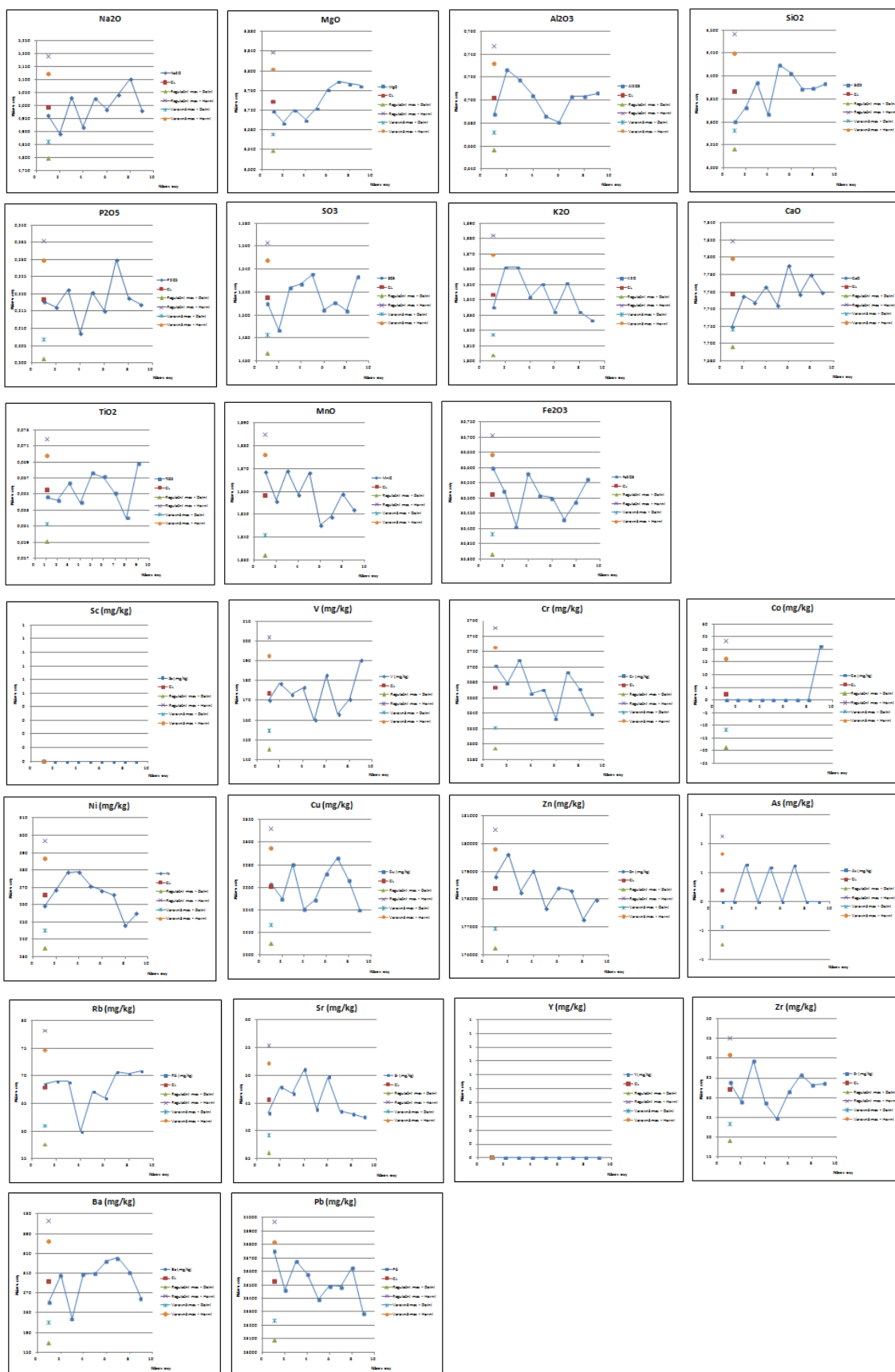
Příloha č. 4 k Validačnímu protokolu

Tabulka 4 Hodnoty pro regulační diagramy

Analyt	Jednotka	Centrální přímka	Regulační mez - Dolní	Regulační mez - Horní	Varovná mez - Dolní	Varovná mez - Horní
		CL	DRM	HRM	DVM	HVM
Na ₂ O	[hmot. %]	4.99	4.80	5.19	4.86	5.12
MgO	[hmot. %]	3.74	3.64	3.84	3.67	3.80
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.70	0.66	0.75	0.67	0.73
SiO ₂	[hmot. %]	3.37	3.24	3.49	3.28	3.45
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.22	0.20	0.24	0.21	0.23
SO ₃	[hmot. %]	1.52	1.47	1.56	1.48	1.55
Cl	[hmot. %]	2.53	2.47	2.58	2.49	2.56
K ₂ O	[hmot. %]	1.84	1.80	1.88	1.82	1.87
CaO	[hmot. %]	7.76	7.70	7.82	7.72	7.80
TiO ₂	[hmot. %]	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07
MnO	[hmot. %]	1.86	1.83	1.89	1.84	1.88
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	36.51	36.32	36.71	36.38	36.64
V	[mg/kg]	174	146	202	155	193
Cr	[mg/kg]	2673	2595	2752	2621	2726
Ni	[mg/kg]	266	235	297	245	287
Cu	[mg/kg]	2261	2210	2312	2227	2295
Zn	[mg/kg]	178386	176262	180510	176970	179802
Br	[mg/kg]	227	210	243	216	238
Rb	[mg/kg]	68	58	78	61	75
Sr	[mg/kg]	46	36	55	39	52
Zr	[mg/kg]	32	19	45	23	41
Mo	[mg/kg]	32	21	43	25	39
Cd	[mg/kg]	244	202	286	216	272
Sn	[mg/kg]	325	243	408	270	380
Ba	[mg/kg]	294	170	417	211	376
Pb	[mg/kg]	23531	23095	23967	23240	23822

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Výsledné regulační diagramy



PŘÍLOHA 3

Validační protokol

Matrice	Sedimenty; Jíly
Metoda	WD-XRF spektrometrie
Měřicí zařízení:	Bruker S8 Tiger
<i>Poznámky (požadavky na metodu):</i>	<ul style="list-style-type: none"> - vstupní zrnitost vzorku pod 150 μm - homogenita vzorku - vysušení vzorku před přípravou pelet při 105 °C do konstantní hmotnosti - stanovení ztráty žháním při 1000 °C
Validované parametry	Vyhodnocení
Konfirmace identity	-
Specifičnost a selektivita	-
Robustnost	-
Mez detekce (způsob zjištění meze detekce)	<p>RM byl 6 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka výsledků měření. Mez detekce byla stanovena z analýzy RM jako trojnásobek směrodatné odchylky (s).</p> <p style="text-align: center;">LoD=3 s</p> <p>Výsledky mezi detekce pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.</p>
Mez stanovitelnosti (způsob zjištění meze stanovitelnosti)	<p>Stejně jako u LoD, RM byl 6 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka měření. Mez stanovitelnosti byla poté zjištěna pomocí analýzy RM jako desetinásobek směrodatné odchylky (s).</p> <p style="text-align: center;">LoQ=10 s</p> <p>Hodnoty LoQ pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.</p>
Pravdivost (správnost)	
Analýza RM: (interval spolehlivosti)	<p>Při testování byl porovnáván rozdíl mezi hodnotou RM (μ) a nalezenou hodnotou (\bar{X}) a stanoveným intervalem spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$).</p>

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	$-2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq 2\sigma_D$ $\sigma_D = \sigma_{RM} + s$ <p>Všechny hodnoty, jako je směrodatná odchylka a hodnota RM, směrodatná odchylka (s), střední hodnota (\bar{x}) a interval spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$) i s potvrzením správnosti metody pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 2 (Tabulka 2) k tomuto protokolu.</p>
Preciznost	
<p>Opakovatelnost (Přijatelná hodnota $RSD_{opak} \leq 10\%$)</p> <p>Přesnost (preciznost)</p>	<p>Preciznost metody je daná opakovatelností metody. Ta byla vymezena ze souboru výsledků 6ti měření. Výsledné hodnoty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 3 (Tabulka 3) k tomuto protokolu.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední hodnota analytů validované metody (\bar{x}) • Směrodatná odchylka měření validované metody (s) • Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti, za podmínek opakovatelnosti (RSD_{opak}) • $R = x_{\max} - x_{\min}$, $L_{1,2} = t s / \sqrt{n}$ ($t / \sqrt{n} = 0,72$), $t = 0,23$ pro $n < 7$ <p>Podmínky opakovatelnosti: stejný analytik, stejné zařízení, stejná laboratoř, delší časový interval.</p>
Regulační diagramy	
<p>Shewhartovi regulační diagramy pro aritmetický průměr (\bar{x})</p>	<p>Regulační diagramy jsou zkonstruovány pro analyty, vykazující dle výsledků validačních parametrů dobrou stanovitelnost danou metodou, tedy všechny majoritní analyty (Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl, K_2O, CaO, TiO_2, MnO a Fe_2O_3) a z minoritních to jsou V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Z 6ti opakujících se měření byly stanoveny základní hodnoty regulačních diagramů:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední přímka (CL) • Regulační meze (HRM, DRM) • Varovné meze (HVM, DVM) <p>Tyto hodnoty (Tabulka 4) společně s jednotlivými regulačními diagramy jsou uvedeny v příloze č. 4 k tomuto protokolu.</p> <p>Využití diagramů je aplikováno k dlouhodobějšímu</p>

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	sledování stability měřicího procesu a jeho regulaci.
--	---

Závěr validace	
<p>Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.</p> <p>Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v sedimentární matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.</p>	
Zpracoval: GAJCOVÁ	Podpis:

Příloha č. 1 k Validačnímu protokolu

Tabulka 1 Mez detekce, Mez stanovitelnosti

Analyt	Jednotka	Průměrná hodnota	Sm. Odchylka	Mez detekce	Mez stanovitelnosti
		x	σ	LoD	LoQ
Na ₂ O	[hmot. %]	1.37	0.03	0.10	0.35
MgO	[hmot. %]	2.76	0.09	0.27	0.91
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	12.43	0.43	1.28	4.26
SiO ₂	[hmot. %]	59.20	0.21	0.62	2.05
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.18	0.01	0.02	0.07
SO ₃	[hmot. %]	0.06	0.00	0.01	0.03
Cl	[hmot. %]	0.01	0.01	0.03	0.11
K ₂ O	[hmot. %]	2.41	0.02	0.07	0.24
CaO	[hmot. %]	6.72	0.11	0.34	1.12
TiO ₂	[hmot. %]	1.00	0.03	0.10	0.32
MnO	[hmot. %]	0.09	0.00	0.01	0.02
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	5.71	0.23	0.69	2.30
V	[mg/kg]	135	7	22	73
Cr	[mg/kg]	91	14	41	136
Ni	[mg/kg]	58	4	13	42
Cu	[mg/kg]	55	4	12	40
Zn	[mg/kg]	102	8	24	79
Ga	[mg/kg]	11	5	16	54
As	[mg/kg]	14	9	28	94
Rb	[mg/kg]	92	4	13	43
Sr	[mg/kg]	199	13	39	131
Y	[mg/kg]	22	11	33	111
Zr	[mg/kg]	406	20	61	203
Nb	[mg/kg]	14	1	4	12
Ru	[mg/kg]	22	18	53	175
Rh	[mg/kg]	11	16	49	164
Pd	[mg/kg]	14	22	65	218
Ag	[mg/kg]	6	14	42	140
Ba	[mg/kg]	473	27	81	270
Ce	[mg/kg]	40	71	212	706
Pb	[mg/kg]	5	13	39	130

Příloha č. 2 k Validačnímu protokolu

Tabulka 2 Pravdivost metody (interval spolehlivosti)

Analyt	Jednotka	Hodnota CRM	Průměrná hodnota	Rozdíl $x - \mu$	Interval S.
		μ	x	$x - \mu$	2σ
Na ₂ O	[hmot. %]	1.44	1.37	-0.07	0.27
MgO	[hmot. %]	2.39	2.76	0.37	0.38
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	10.58	12.43	1.85	3.85
SiO ₂	[hmot. %]	64.89	59.20	-5.69	3.41
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.30606	0.18	-0.13	0.21
SO ₃	[hmot. %]	0.05595	0.06	0.00	0.21
Cl	[hmot. %]	52	0.01	-51.99	0.22
K ₂ O	[hmot. %]	1.99	2.41	0.42	0.25
CaO	[hmot. %]	5.35	6.72	1.37	0.42
TiO ₂	[hmot. %]	1.46765	1.00	-0.46	0.26
MnO	[hmot. %]	0.08006	0.09	0.01	0.20
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	4.86	5.71	0.85	3.46
V	[mg/kg]	97	135.37	38.37	44.56
Cr	[mg/kg]	85	91.36	6.36	57.21
Ni	[mg/kg]	32	58	26	38
Cu	[mg/kg]	32	55	23	38
Zn	[mg/kg]	78	102	24	46
Ga	[mg/kg]	14	11	-3	41
As	[mg/kg]	8	14	6	49
Rb	[mg/kg]	80	92	12	39
Sr	[mg/kg]	166	199	33	56
Y	[mg/kg]	27	22	-5	52
Zr	[mg/kg]	370	406	36	71
Nb	[mg/kg]	18	14	-4	32
Ba	[mg/kg]	430	473	43	84
Ce	[mg/kg]	78	40	-38	171
Pb	[mg/kg]	23	5	-18	56

Příloha č. 3 k Validačnímu protokolu**Tabulka 3 Preciznost metody**

Analyt	Jednotka	S. Odchylka	Opakovatelnost	Min x	Max x	Rozpětí	Interval spolehlivosti <7	Interval spolehlivosti i >7
		σ	σ^*p				L1,2	L1,2
Na ₂ O	[hmot. %]	0.03	0.10	1.31	1.40	0.09	0.022	0.025
MgO	[hmot. %]	0.09	0.25	2.62	2.82	0.21	0.047	0.065
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.43	1.19	11.88	12.80	0.92	0.211	0.307
SiO ₂	[hmot. %]	0.21	0.58	58.89	59.46	0.56	0.130	0.148
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.01	0.02	0.17	0.19	0.02	0.005	0.005
SO ₃	[hmot. %]	0.003	0.01	0.06	0.06	0.01	0.002	0.002
Cl	[hmot. %]	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.005	0.008
K ₂ O	[hmot. %]	0.02	0.07	2.38	2.45	0.06	0.015	0.018
CaO	[hmot. %]	0.11	0.31	6.61	6.92	0.30	0.070	0.081
TiO ₂	[hmot. %]	0.03	0.09	0.97	1.06	0.09	0.021	0.023
MnO	[hmot. %]	0.002	0.01	0.08	0.09	0.01	0.001	0.002
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	0.23	0.64	5.51	6.03	0.52	0.121	0.166
V	[mg/kg]	7	20	128	149	20	5	5
Cr	[mg/kg]	14	38	72	112	40	9	10
Ni	[mg/kg]	4	12	53	63	10	2	3
Cu	[mg/kg]	4	11	51	62	11	3	3
Zn	[mg/kg]	8	22	90	112	22	5	6
Ga	[mg/kg]	5	15	0	14	14	3	4
As	[mg/kg]	9	26	0	22	22	5	7
Rb	[mg/kg]	4	12	87	99	12	3	3
Sr	[mg/kg]	13	37	187	221	34	8	9
Y	[mg/kg]	11	31	0	31	31	7	8
Zr	[mg/kg]	20	57	391	435	44	10	15
Nb	[mg/kg]	1	3	12	16	4	1	1
Ru	[mg/kg]	18	49	0	42	42	10	13
Rh	[mg/kg]	16	46	0	34	34	8	12
Pd	[mg/kg]	22	61	0	48	48	11	16
Ag	[mg/kg]	14	39	0	34	34	8	10
Ba	[mg/kg]	27	76	435	514	79	18	19

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

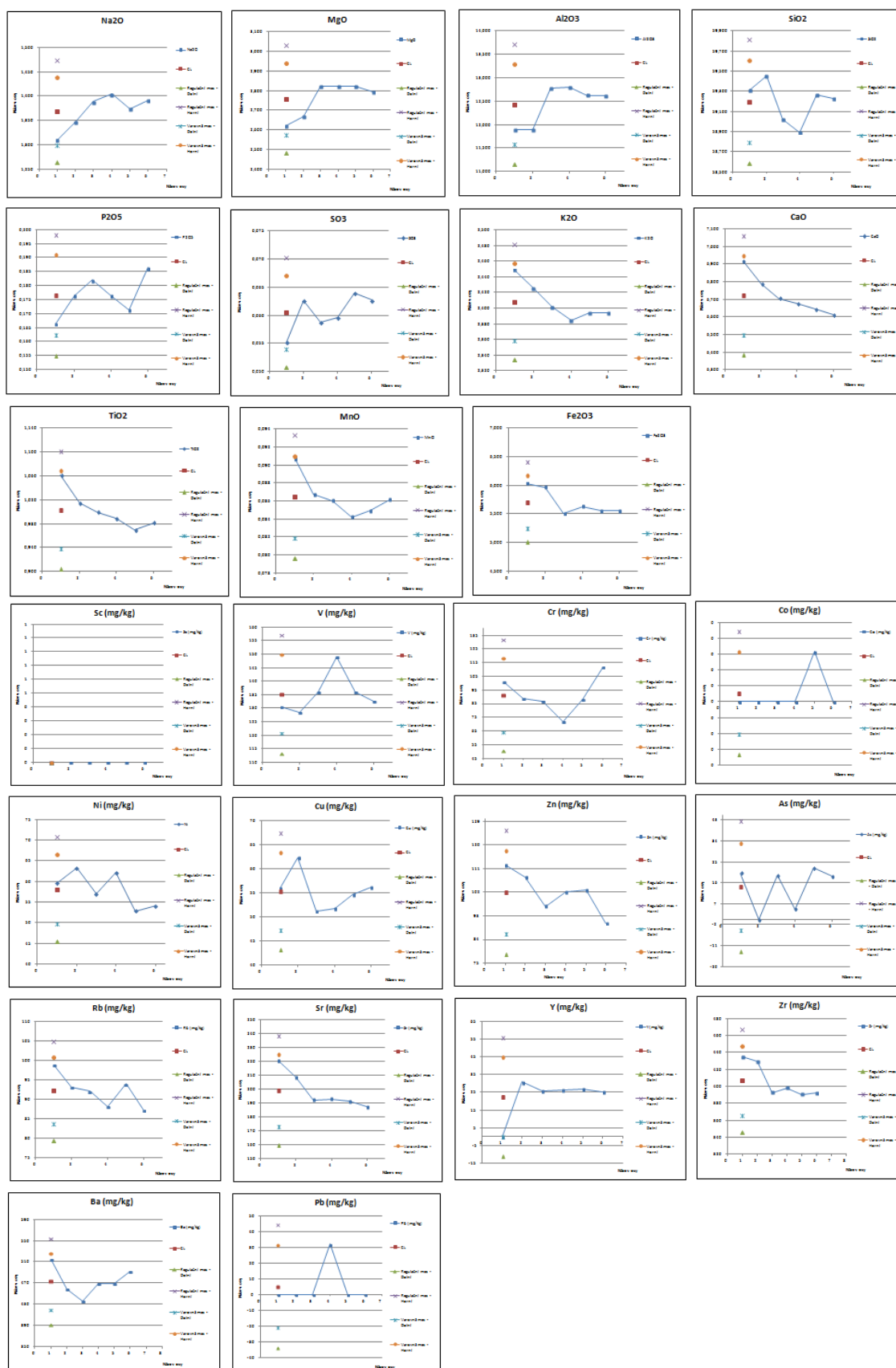
Ce	[mg/kg]	71	198	0	173	173	40	51
Pb	[mg/kg]	13	37	0	32	32	7	9

Příloha č. 4 k Validačnímu protokolu**Tabulka 4 Hodnoty pro regulační diagramy**

Analyt	Jednotka	Centrální přímka	Regulační mez - Dolní	Regulační mez - Horní	Varovná mez - Dolní	Varovná mez - Horní
		CL	DRM	HRM	DVM	HVM
Na ₂ O	[hmot. %]	1.37	1.26	1.47	1.30	1.44
MgO	[hmot. %]	2.76	2.49	3.03	2.58	2.94
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	12.43	11.15	13.71	11.58	13.28
SiO ₂	[hmot. %]	59.20	58.58	59.81	58.78	59.61
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.18	0.15	0.20	0.16	0.19
SO ₃	[hmot. %]	0.06	0.05	0.07	0.05	0.07
Cl	[hmot. %]	0.01	-0.02	0.04	-0.01	0.03
K ₂ O	[hmot. %]	2.41	2.33	2.48	2.36	2.46
CaO	[hmot. %]	6.72	6.39	7.06	6.50	6.95
TiO ₂	[hmot. %]	1.00	0.91	1.10	0.94	1.07
MnO	[hmot. %]	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	5.71	5.02	6.40	5.25	6.17
V	[mg/kg]	135	114	157	121	150
Cr	[mg/kg]	91	51	132	64	119
Ni	[mg/kg]	58	45	71	50	67
Cu	[mg/kg]	55	43	67	47	63
Zn	[mg/kg]	102	78	126	86	118
Ga	[mg/kg]	11	-5	27	0	22
As	[mg/kg]	14	-14	42	-5	33
Rb	[mg/kg]	92	79	105	84	101
Sr	[mg/kg]	199	160	238	173	225
Zr	[mg/kg]	406	345	467	366	447
Nb	[mg/kg]	14	11	18	12	17
Ru	[mg/kg]	22	-31	74	-14	57
Rh	[mg/kg]	11	-39	60	-22	43
Pd	[mg/kg]	14	-52	79	-30	57
Ag	[mg/kg]	6	-36	48	-22	34
Pb	[mg/kg]	5	-34	44	-21	31

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Výsledné regulační diagramy



PŘÍLOHA 4

Validační protokol

Matrice	Granit
Metoda	WD-XRF spektrometrie
Měřicí zařízení:	Bruker S8 Tiger
<i>Poznámky (požadavky na metodu):</i>	<ul style="list-style-type: none"> - vstupní zrnitost vzorku pod 150 μm - homogenita vzorku - vysušení vzorku před přípravou pelet při 105 °C do konstantní hmotnosti - stanovení ztráty žháním při 1000 °C
Validované parametry	Vyhodnocení
Konfirmace identity	-
Specifičnost a selektivita	-
Robustnost	-
Mez detekce (způsob zjištění meze detekce)	RM byl 7 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka výsledků měření. Mez detekce byla stanovena z analýzy RM jako trojnásobek směrodatné odchylky (s). LoD=3 s Výsledky mezi detekce pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Mez stanovitelnosti (způsob zjištění meze stanovitelnosti)	Stejně jako u LoD, RM byl 7 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka měření. Mez stanovitelnosti byla poté zjištěna pomocí analýzy RM jako desetinásobek směrodatné odchylky (s). LoQ=10 s Hodnoty LoQ pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Pravdivost (správnost)	
Analýza RM: (interval spolehlivosti)	Při testování byl porovnáván rozdíl mezi hodnotou RM (μ) a nalezenou hodnotou (\bar{X}) a stanoveným intervalem spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$).

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	$-2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq 2\sigma_D$ $\sigma_D = \sigma_{RM} + s$ <p>Všechny hodnoty, jako je směrodatná odchylka a hodnota RM, směrodatná odchylka (s), střední hodnota (\bar{x}) a interval spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$) i s potvrzením správnosti metody pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 2 (Tabulka 2) k tomuto protokolu.</p>
Preciznost	
<p>Opakovatelnost (Přijatelná hodnota $RSD_{opak} \leq 10\%$)</p> <p>Přesnost (preciznost)</p>	<p>Preciznost metody je daná opakovatelností metody. Ta byla vymezena ze souboru výsledků 7mi měření. Výsledné hodnoty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 3 (Tabulka 3) k tomuto protokolu.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední hodnota analytů validované metody (\bar{x}) • Směrodatná odchylka měření validované metody (s) • Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti, za podmínek opakovatelnosti (RSD_{opak}) • $R = x_{max} - x_{min}$, $L_{1,2} = t s / \sqrt{n}$ ($t / \sqrt{n} = 0,72$), $t = 0,23$ pro $n < 7$ <p>Podmínky opakovatelnosti: stejný analytik, stejné zařízení, stejná laboratoř, delší časový interval.</p>
Regulační diagramy	
<p>Shewhartovi regulační diagramy pro aritmetický průměr (\bar{x})</p>	<p>Regulační diagramy jsou zkonstruovány pro analyty, vykazující dle výsledků validačních parametrů dobrou stanovitelnost danou metodou, tedy všechny majoritní analyty (Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl, K_2O, CaO, TiO_2, MnO a Fe_2O_3) a z minoritních to jsou V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Z 7mi opakujících se měření byly stanoveny základní hodnoty regulačních diagramů:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední přímka (CL) • Regulační meze (HRM, DRM) • Varovné meze (HVM, DVM) <p>Tyto hodnoty (Tabulka 4) společně s jednotlivými regulačními diagramy jsou uvedeny v příloze č. 4 k tomuto protokolu.</p> <p>Využití diagramů je aplikováno k dlouhodobějšímu</p>

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	sledování stability měřicího procesu a jeho regulaci.
--	---

Závěr validace	
<p>Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.</p> <p>Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v granitové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.</p>	
Zpracoval: GAJCOVÁ	Podpis:

Příloha č. 1 k Validačnímu protokolu

Tabulka 1 Mez detekce, Mez stanovitelnosti

Analyt	Jednotka	Průměrná hodnota	Sm. Odchylka	Mez detekce	Mez stanovitelnosti
		x	σ	LoD	LoQ
Na ₂ O	[hmot. %]	3.74	0.02	0.05	0.16
MgO	[hmot. %]	0.04	0.01	0.02	0.06
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	13.12	0.06	0.17	0.58
SiO ₂	[hmot. %]	73.00	0.11	0.33	1.11
SO ₃	[hmot. %]	0.03	0.01	0.01	0.05
Cl	[hmot. %]	0.03	0.01	0.01	0.03
K ₂ O	[hmot. %]	5.73	0.09	0.27	0.90
CaO	[hmot. %]	0.99	0.01	0.04	0.14
TiO ₂	[hmot. %]	0.11	0.01	0.02	0.05
MnO	[hmot. %]	0.02	0.001	0.001	0.001
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	2.25	0.03	0.09	0.31
Cr	[mg/kg]	5	13	38	127
Ni	[mg/kg]	11	8	24	80
Cu	[mg/kg]	25	3	10	32
Zn	[mg/kg]	67	4	12	41
Ga	[mg/kg]	30	2	6	19
As	[mg/kg]	13	6	18	60
Rb	[mg/kg]	360	8	25	84
Sr	[mg/kg]	10	1	4	15
Y	[mg/kg]	145	3	10	34
Zr	[mg/kg]	304	6	18	58
Nb	[mg/kg]	52	2	5	17
Ru	[mg/kg]	18	17	51	172
Rh	[mg/kg]	4	11	33	111
Pd	[mg/kg]	19	25	74	248
Ag	[mg/kg]	11	19	56	188
Ba	[mg/kg]	148	29	86	288
La	[mg/kg]	49	85	255	849
Ce	[mg/kg]	328	43	128	428
Pb	[mg/kg]	38	6	18	61
Th	[mg/kg]	47	22	66	219

Příloha č. 2 k Validačnímu protokolu**Tabulka 2 Pravdivost metody (interval spolehlivosti)**

Analyt	Jednotka	Hodnota CRM	Průměrná hodnota	Rozdíl $x - \mu$	Interval S.
		μ	x	$x - \mu$	2σ
Na ₂ O	[hmot. %]	3.36	3.74	0.38	0.23
MgO	[hmot. %]	0.06	0.04	-0.02	0.21
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	12.08	13.12	1.04	3.12
SiO ₂	[hmot. %]	75.7	73.00	-2.70	3.22
SO ₃	[hmot. %]	0.62941	0.03	-0.60	0.21
K ₂ O	[hmot. %]	4.99	5.73	0.74	0.38
CaO	[hmot. %]	0.78	0.99	0.21	0.23
TiO ₂	[hmot. %]	0.1441	0.11	-0.04	0.21
MnO	[hmot. %]	0.02066	0.02	0.00	0.20
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	2.04	2.25	0.21	3.06
Cr	[mg/kg]	12	4.81	-7.19	55.44
Ni	[mg/kg]	8	11	3	46
Cu	[mg/kg]	12	25	13	36
Zn	[mg/kg]	50	67	17	38
Ga	[mg/kg]	27	30	3	34
Rb	[mg/kg]	325	360	35	47
Sr	[mg/kg]	10	10	0	33
Y	[mg/kg]	143	145	2	37
Zr	[mg/kg]	300	304	4	42
Nb	[mg/kg]	53	52	-1	33
Ba	[mg/kg]	120	148	28	88
La	[mg/kg]	109	49	-60	200
Ce	[mg/kg]	195	328	133	116
Pb	[mg/kg]	40	38	-2	42
Th	[mg/kg]	51	47	-4	74

Příloha č. 3 k Validačnímu protokolu

Tabulka 3 Preciznost metody

Analyt	Jednotka	S. Odchylka	Opakovatelnost	Min x	Max x	Rozpětí	Interval spolehlivosti <7	Interval spolehlivosti >7
		σ	σ^*p				L1,2	L1,2
Na ₂ O	[hmot. %]	0.02	0.05	3.71	3.76	0.05	0.011	0.012
MgO	[hmot. %]	0.01	0.02	0.03	0.05	0.02	0.004	0.004
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.06	0.16	13.03	13.18	0.15	0.034	0.042
SiO ₂	[hmot. %]	0.11	0.31	72.78	73.09	0.31	0.072	0.080
SO ₃	[hmot. %]	0.005	0.01	0.02	0.03	0.01	0.003	0.003
Cl	[hmot. %]	0.01	0.01	0.03	0.04	0.01	0.002	0.002
K ₂ O	[hmot. %]	0.09	0.25	5.65	5.91	0.26	0.060	0.065
CaO	[hmot. %]	0.01	0.04	0.96	1.00	0.04	0.010	0.010
TiO ₂	[hmot. %]	0.01	0.02	0.10	0.12	0.02	0.004	0.004
MnO	[hmot. %]	0.000	0.00	0.02	0.02	0.00	0.000	0.000
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	0.03	0.09	2.20	2.30	0.10	0.022	0.022
Cr	[mg/kg]	13	36	0	34	34	8	9
Ni	[mg/kg]	8	22	0	19	19	4	6
Cu	[mg/kg]	3	9	20	29	9	2	2
Zn	[mg/kg]	4	12	62	74	13	3	3
Ga	[mg/kg]	2	5	27	33	6	1	1
As	[mg/kg]	6	17	4	23	20	5	4
Rb	[mg/kg]	8	23	351	377	26	6	6
Sr	[mg/kg]	1	4	7	12	5	1	1
Y	[mg/kg]	3	9	142	152	10	2	2
Zr	[mg/kg]	6	16	298	314	16	4	4
Nb	[mg/kg]	2	5	50	55	5	1	1
Ba	[mg/kg]	29	81	108	176	68	16	21
La	[mg/kg]	85	238	0	194	194	45	61
Ce	[mg/kg]	43	120	269	378	109	25	31
Pb	[mg/kg]	6	17	31	46	15	4	4
Th	[mg/kg]	22	61	0	68	68	16	16

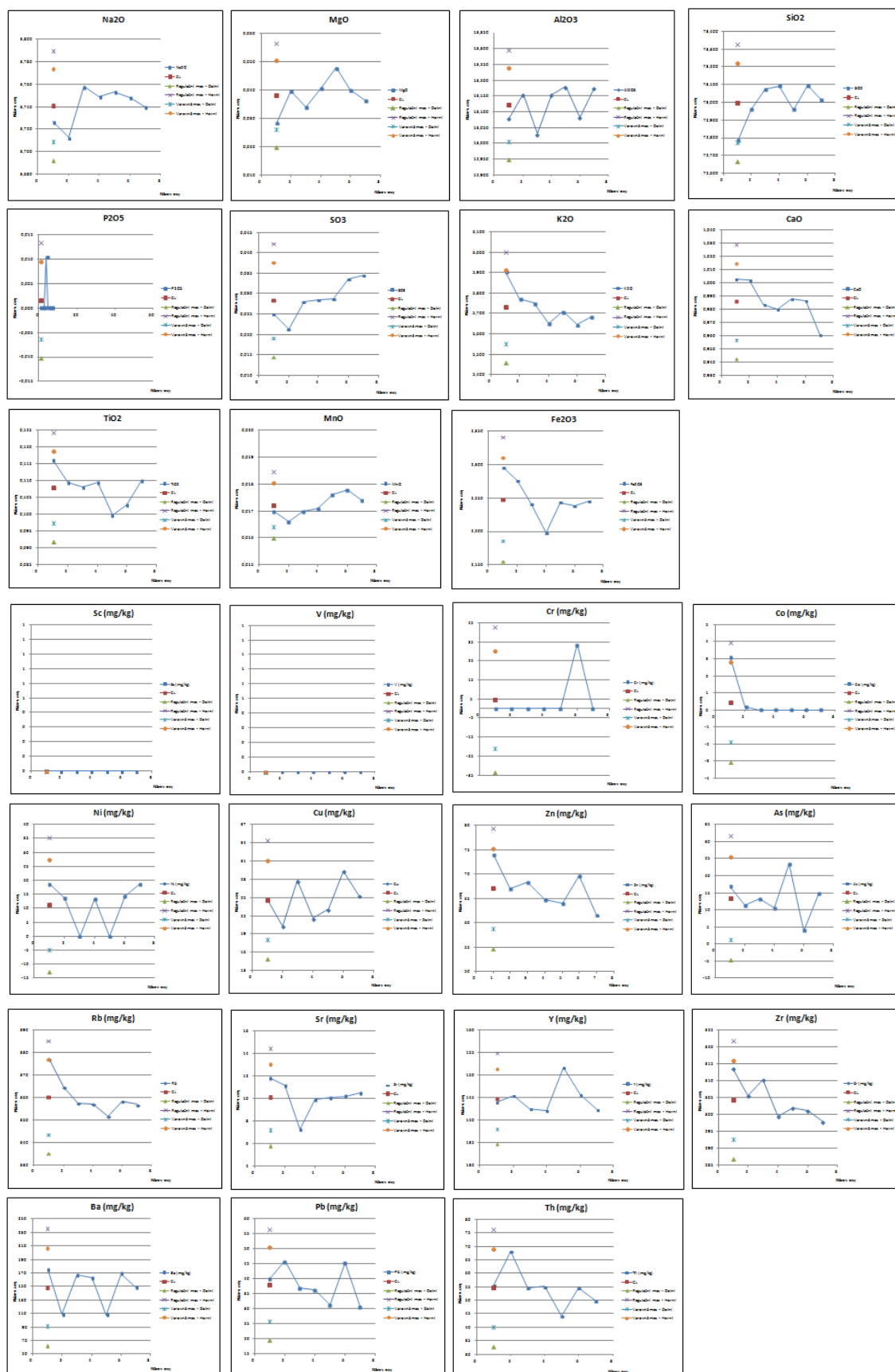
Příloha č. 4 k Validačnímu protokolu

Tabulka 4 Hodnoty pro regulační diagramy

Analyt	Jednotka	Centrální přímka	Regulační mez - Dolní	Regulační mez - Horní	Varovná mez - Dolní	Varovná mez - Horní
		CL	DRM	HRM	DVM	HVM
Na ₂ O	[hmot. %]	3.74	3.69	3.79	3.71	3.77
MgO	[hmot. %]	0.04	0.02	0.06	0.03	0.05
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	13.12	12.95	13.30	13.01	13.24
SiO ₂	[hmot. %]	73.00	72.66	73.33	72.77	73.22
SO ₃	[hmot. %]	0.03	0.01	0.04	0.02	0.04
Cl	[hmot. %]	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
K ₂ O	[hmot. %]	5.73	5.46	6.00	5.55	5.91
CaO	[hmot. %]	0.99	0.94	1.03	0.96	1.02
TiO ₂	[hmot. %]	0.11	0.09	0.12	0.10	0.12
MnO	[hmot. %]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	2.25	2.16	2.34	2.19	2.31
Cr	[mg/kg]	5	-33	43	-21	30
Ni	[mg/kg]	11	-13	35	-5	27
Cu	[mg/kg]	25	15	34	18	31
Zn	[mg/kg]	67	55	79	59	75
Ga	[mg/kg]	30	24	36	26	34
As	[mg/kg]	13	-5	32	1	25
Rb	[mg/kg]	360	335	385	344	377
Sr	[mg/kg]	10	6	14	7	13
Y	[mg/kg]	145	135	155	138	152
Zr	[mg/kg]	304	287	322	293	316
Nb	[mg/kg]	52	47	57	49	55
Ba	[mg/kg]	148	62	235	91	206
La	[mg/kg]	49	-206	304	-121	219
Ce	[mg/kg]	328	200	457	243	414
Pb	[mg/kg]	38	20	56	26	50
Th	[mg/kg]	47	-19	112	3	91

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

Výsledné regulační diagramy



PŘÍLOHA 5

Validační protokol

Matrice	Cement
Metoda	WD-XRF spektrometrie
Měřicí zařízení:	Bruker S8 Tiger
<i>Poznámky (požadavky na metodu):</i>	<ul style="list-style-type: none"> - vstupní zrnitost vzorku pod 150 μm - homogenita vzorku - vysušení vzorku před přípravou pelet při 105 °C do konstantní hmotnosti - stanovení ztráty žháním při 1000 °C
Validované parametry	Vyhodnocení
Konfirmace identity	-
Specifičnost a selektivita	-
Robustnost	-
Mez detekce (způsob zjištění meze detekce)	RM byl 11 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka výsledků měření. Mez detekce byla stanovena z analýzy RM jako trojnásobek směrodatné odchylky (s). $\text{LoD}=3\text{ s}$ Výsledky mezi detekce pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Mez stanovitelnosti (způsob zjištění meze stanovitelnosti)	Stejně jako u LoD, RM byl 11 krát změřen a byla vypočtena směrodatná odchylka měření. Mez stanovitelnosti byla poté zjištěna pomocí analýzy RM jako desetinásobek směrodatné odchylky (s). $\text{LoQ}=10\text{ s}$ Hodnoty LoQ pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 1 (Tabulka 1) k tomuto protokolu.
Pravdivost (správnost)	
Analýza RM: (interval spolehlivosti)	Při testování byl porovnáván rozdíl mezi hodnotou RM (μ) a nalezenou hodnotou (\bar{X}) a stanoveným intervalem spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$).

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	$-2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq 2\sigma_D$ $\sigma_D = \sigma_{RM} + s$ <p>Všechny hodnoty, jako je směrodatná odchylka a hodnota RM, směrodatná odchylka (s), střední hodnota (\bar{x}) a interval spolehlivosti ($\pm 2\sigma_D$) i s potvrzením správnosti metody pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 2 (Tabulka 2) k tomuto protokolu.</p>
Preciznost	
<p>Opakovatelnost (Přijatelná hodnota $RSD_{opak} \leq 10\%$)</p> <p>Přesnost (preciznost)</p>	<p>Preciznost metody je daná opakovatelností metody. Ta byla vymezena ze souboru výsledků 11ti měření. Výsledné hodnoty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v příloze č. 3 (Tabulka 3) k tomuto protokolu.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední hodnota analytů validované metody (\bar{x}) • Směrodatná odchylka měření validované metody (s) • Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti, za podmínek opakovatelnosti (RSD_{opak}) • $R = x_{\max} - x_{\min}$, $L_{1,2} = t s / \sqrt{n}$ ($t / \sqrt{n} = 0,72$), $t = 0,23$ pro $n < 7$ <p>Podmínky opakovatelnosti: stejný analytik, stejné zařízení, stejná laboratoř, delší časový interval.</p>
Regulační diagramy	
<p>Shewhartovi regulační diagramy pro aritmetický průměr (\bar{x})</p>	<p>Regulační diagramy jsou zkonstruovány pro analyty, vykazující dle výsledků validačních parametrů dobrou stanovitelnost danou metodou, tedy všechny majoritní analyty (Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl, K_2O, CaO, TiO_2, MnO a Fe_2O_3) a z minoritních to jsou V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Z 11ti opakujících se měření byly stanoveny základní hodnoty regulačních diagramů:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Střední přímka (CL) • Regulační meze (HRM, DRM) • Varovné meze (HVM, DVM) <p>Tyto hodnoty (Tabulka 4) společně s jednotlivými regulačními diagramy jsou uvedeny v příloze č. 4 k tomuto protokolu.</p> <p>Využití diagramů je aplikováno k dlouhodobějšímu</p>

Alexandra Gajcová; Vyhodnocení vlivu matrice při stanovení chemismu materiálů
pomocí výkonné WD XRF spektrometrie

	sledování stability měřicího procesu a jeho regulaci.
--	---

Závěr validace	
<p>Z výsledků a vyhodnocení validačních parametrů lze jednoznačně říci, že celkově daná metoda vykazuje velmi dobré výsledky jak u majoritních tak minoritních prvků. V rámci hodnocených analytů je patrné, že při opakování měření dosahuje preciznost stanovení odchýlení pod 20%. V případě minoritních prvků je možné pozorovat hranici na úrovni 50ppm, kdy je u minoritních podílů odchylka vyšší.</p> <p>Stanovené parametry metody vyhovují předpokládaným hodnotám a metoda vykazuje požadované vlastnosti pro analyty uváděné v oxidech tj. Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Zr a Ba.</p> <p>Validovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení testovaných analytů v cementové matrici a může být používána pro kvantitativní elementární analýzu těchto analytů.</p>	
Zpracoval: GAJCOVÁ	Podpis:

Příloha č. 1 k Validačnímu protokolu

Tabulka 1 Mez detekce, Mez stanovitelnosti

Analyt	Jednotka	Průměrná hodnota	Sm. Odchylka	Mez detekce	Mez stanovitelnosti
		x	σ	LoD	LoQ
Na ₂ O	[hmot. %]	0.24	0.01	0.03	0.08
MgO	[hmot. %]	2.44	0.02	0.06	0.22
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	6.21	0.08	0.25	0.83
SiO ₂	[hmot. %]	20.22	0.18	0.53	1.77
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.12	0.01	0.02	0.07
SO ₃	[hmot. %]	4.74	0.058	0.17	0.58
Cl	[hmot. %]	0.03	0.001	0.001	0.01
K ₂ O	[hmot. %]	1.54	0.02	0.06	0.21
CaO	[hmot. %]	58.55	0.30	0.90	3.00
TiO ₂	[hmot. %]	0.41	0.01	0.02	0.05
MnO	[hmot. %]	0.09	0.0026	0.008	0.026
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	3.39	0.02	0.07	0.22
Cr	[mg/kg]	430	24	73	242
Zn	[mg/kg]	449	8	24	79
Sr	[mg/kg]	357	4	12	40

Příloha č. 2 k Validačnímu protokolu

Tabulka 2 Pravdivost metody (interval spolehlivosti)

Analyt	Jednotka	Hodnota CRM	Průměrná hodnota	Rozdíl $x - \mu$	Interval S.
		μ	\bar{x}	$\bar{x} - \mu$	2σ
Na ₂ O	[hmot. %]	0.199	0.24	0.04	0.22
MgO	[hmot. %]	2.981	2.44	-0.54	0.24
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	7.06	6.21	-0.85	3.17
SiO ₂	[hmot. %]	22.26	20.22	-2.04	3.35
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.1459	0.12	-0.02	0.21
SO ₃	[hmot. %]	3.366	4.74	1.38	0.32
Cl	[hmot. %]	0.013	0.03	0.01	0.20
K ₂ O	[hmot. %]	1.228	1.54	0.31	0.24
CaO	[hmot. %]	57.58	58.55	0.97	0.80
TiO ₂	[hmot. %]	0.3663	0.41	0.04	0.21
MnO	[hmot. %]	0.09364	0.09	0.00	0.21
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	3.09	3.39	0.30	3.04
Cr	[mg/kg]	402.3	429.94	27.64	78.44
Zn	[mg/kg]	393	449	56	46
Sr	[mg/kg]	304	357	52	38

Příloha č. 3 k Validačnímu protokolu**Tabulka 3 Preciznost metody**

Analyt	Jednotka	S. Odchylka	Opakovatelnost	Min x	Max x	Rozpětí	Interval spolehlivost i < 7	Interval spolehlivost i > 7
		σ	σ^*p				L1,2	L1,2
Na ₂ O	[hmot. %]	0.01	0.02	0.23	0.25	0.02	0.006	0.006
MgO	[hmot. %]	0.02	0.06	2.41	2.47	0.06	0.015	0.016
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	0.08	0.23	6.00	6.29	0.30	0.068	0.060
SiO ₂	[hmot. %]	0.18	0.50	19.71	20.34	0.63	0.145	0.127
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.01	0.02	0.12	0.14	0.02	0.005	0.005
SO ₃	[hmot. %]	0.058	0.16	4.59	4.80	0.22	0.050	0.042
Cl	[hmot. %]	0.001	0.003	0.02	0.03	0.00	0.001	0.001
K ₂ O	[hmot. %]	0.02	0.06	1.49	1.57	0.08	0.017	0.015
CaO	[hmot. %]	0.30	0.84	58.33	59.40	1.07	0.247	0.216
TiO ₂	[hmot. %]	0.01	0.01	0.40	0.41	0.01	0.003	0.004
MnO	[hmot. %]	0.003	0.01	0.09	0.10	0.01	0.002	0.002
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	0.02	0.06	3.37	3.45	0.08	0.018	0.016
Cr	[mg/kg]	24	68	398	482	84	19	17
Zn	[mg/kg]	8	22	439	468	30	7	6
Sr	[mg/kg]	4	11	351	363	12	3	3

Příloha č. 4 k Validačnímu protokolu

Tabulka 4 Hodnoty pro regulační diagramy

Analyt	Jednotka	Centrální přímka	Regulační mez - Dolní	Regulační mez - Horní	Varovná mez - Dolní	Varovná mez - Horní
		CL	DRM	HRM	DVM	HVM
Na ₂ O	[hmot. %]	0.24	0.21	0.26	0.22	0.26
MgO	[hmot. %]	2.44	2.38	2.51	2.40	2.48
Al ₂ O ₃	[hmot. %]	6.21	5.96	6.46	6.04	6.38
SiO ₂	[hmot. %]	20.22	19.68	20.75	19.86	20.57
P ₂ O ₅	[hmot. %]	0.12	0.10	0.15	0.11	0.14
SO ₃	[hmot. %]	4.74	4.57	4.92	4.63	4.86
Cl	[hmot. %]	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
K ₂ O	[hmot. %]	1.54	1.48	1.61	1.50	1.58
CaO	[hmot. %]	58.55	57.65	59.45	57.95	59.15
TiO ₂	[hmot. %]	0.41	0.39	0.42	0.40	0.42
MnO	[hmot. %]	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10
Fe ₂ O ₃	[hmot. %]	3.39	3.32	3.45	3.35	3.43
Cr	[mg/kg]	430	357	503	381	478
Zn	[mg/kg]	449	425	472	433	465
Sr	[mg/kg]	357	345	369	349	365

Výsledné regulační diagramy

